

LASER – RAMAN – STREUUNG AN ZINK
und eine Einordnung des Experiments in
die gegenwärtigen physikalischen Probleme
der Gitterdynamik einfacher Metalle

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Eberhard Hubertus Schulz
aus Forst (Lausitz)

1976

LASER - RAMAN - STREUUNG AN ZINK
und eine Einordnung des Experiments in
die gegenwärtigen physikalischen Probleme
der Gitterdynamik einfacher Metalle

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von
Eberhard Hubertus Schulz
aus Forst (Lausitz)

1976



1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hufner

2. Gutachter: Prof. Dr. D. Quitmann

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 3. Sept. 1976

Laß die heiligen Parabolen,
Laß die frommen Hypothesen -
Suche die verdammten Fragen
Ohne Umschweif uns zu lösen.

Heinrich Heine
"Zum Lazarus"
/196/

Inhaltsverzeichnis

1.	Zusammenfassung	6
2.	Einleitung	7-9
3.	Theoretische Grundlagen	10
3.1.	Das Gittermodell und die adiabatische Näherung	10-16
3.2.	Gruppentheoretische Hilfsmittel und das Problem der Randbedingungen	16-23
3.3.	Die elektronische Struktur einfacher Metalle und die indirekte Wechselwir- kung zwischen den Gitterionen	23-52
3.4.	Zur Gitterdynamik in der harmoni- schen Näherung	53-71
4.	Physikalische Probleme der Gitterdynamik einfacher Metalle	72
4.1.	Gittermodell und adiabatische Näherung	72-73
4.2.	Die allgemeine Korrelation der Leitungselektronen	73-75
4.3.	Das Elektron-Ion-Kristallpotential	76-80
4.4.	Beiträge der indirekten Wechselwirkung von höherer Ordnung in der harmonischen Näherung	80-83
4.5.	Anharmonizität und thermische Effekte	83-102

5.	Streuexperimente zur Erforschung der Gitterdynamik	103-111
6.	Bisherige Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenz und -linienbreite in Metallen	112-119
7.	Diskussion des Experiments und physikalische Eigenschaften von Zink	120-134
8.	Experimentelle Technik und Durchführung	135-143
9.	Auswertung der Messungen und Diskussion der Ergebnisse	144-173
10.	Ausblick	174
11.	Anhang - Mathematische Probleme	175-189
12.	Literaturverzeichnis	190-212
13.	Zusammenstellung der wichtigsten Formel-Zeichen	213-215

1. Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist ein Laser-Raman-Streuxperiment an Zink. Das Raman-Spektrometer bestand aus einem Doppel-Monochromator mit einem Cosecant Stepping Drive und aus einer Photon-Counting Elektronik. Mit der Multiscaling-Technik wurde im Temperaturbereich von 300 bis 680 K für das mit der Raman-Streuung allein beobachtbare, zweifach entartete TO-Phonon bei $\vec{q}=\vec{0}$ die Phononenergie und -linienbreite als Funktion der Temperatur bestimmt.

Die Temperaturabhängigkeit dieser Daten wurde nach den Beiträgen der thermischen Ausdehnung und der expliziten Anharmonizität analysiert. Zur Beschreibung der expliziten Anharmonizität wurde das Modell eines anharmonischen, zweidimensionalen Oszillators entsprechend der zweifachen Entartung des TO-Phonons bei $\vec{q}=\vec{0}$ vorgeschlagen. Die freien Parameter des Modells wurden den experimentellen Daten angepaßt.

Die Auswertung der Daten ergab die Grüneisen-Konstante der TO-Schwingung bei $\vec{q}=\vec{0}$ zu

$$\gamma = 3.0 \pm 0.2,$$

die Anharmonizität des effektiven Potentials $A = a \cdot \phi'''/\phi'' \cdot 3!$ mit einer natürlichen Länge a zu

$$A = 0.5 \dots 7.5 \cdot 10^{-3}$$

$$\text{für } T = 0 \dots 600 \text{ K.}$$

Zur Einordnung des Experiments wurde in der vorliegenden Arbeit der gegenwärtige Stand der Gitterdynamik einfacher Metalle mit hcp-Struktur zusammengefaßt.

2. Einleitung

Die Dynamik des Kristallgitters ist von fundamentaler Bedeutung für das Studium der temperaturabhängigen Eigenschaften kristalliner Festkörper, z.B. der spezifischen Wärme, der thermischen Ausdehnung, der elastischen Konstanten, der Transporteigenschaften, des Debye-Waller-Faktors, der Lage elektronischer Fluoreszenz- und Absorptionsübergänge. Bei fast allen Relaxationsprozessen sind die Gitterschwingungen beteiligt. Die Gitterschwingungen stellen dabei ein thermodynamisches Wärmebad dar, mit dem sich ein angeregtes Untersystem des Festkörpers in ein thermisches Gleichgewicht setzt. Die Wärmebad-Eigenschaft ist eine Folge der hohen Zahl der Freiheitsgrade des Gitters, der verglichen mit dem angeregten Untersystem gleichen und kleineren Termabstände und der Möglichkeit, in jedem Freiheitsgrad eine beliebig große Energie anzunehmen (Bosonen-Eigenschaft der Phononen). Die Bedeutung der Gitterdynamik für die Supraleitung demonstriert der Isotopieeffekt.

Die Untersuchung der Gitterdynamik selbst ist einer der Hauptgegenstände der Streuexperimente mit langsamen Neutronen. Wegen des Wellenzahl-Erhaltungssatzes bei der inelastischen Streuung lassen sich mit der Ramanstreuung nur Phononen in der unmittelbaren Umgebung des Γ -Punktes der Brillouin-Zone messen. Mit dem von mir durchgeführten Experiment wurde die Temperaturabhängigkeit der Energie und Linienbreite des transversal optischen Phonons von Zink bei $\vec{q}=\vec{0}$ untersucht.

In der vorliegenden Arbeit fasse ich in Kap. 2 die Grundlagen der Gitterdynamik zusammen, das sind die adiabatische Näherung, der Zusammenhang von elektronischer Struktur und effektiver Wechselwirkung zwischen den Gitterionen und Theorien der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung. Die gegenwärtigen physi-

kalischen Probleme der Gitterdynamik erläutere ich in Kap. 4. Der physikalische Ansatz des Streuexperiments an Zink geht aus dem Kap. 4.5 über Anharmonizität des effektiven Potentials und über thermische Effekte hervor. Die Streuexperimente mit langsamen Neutronen, mit Röntgenstrahlen und mit Laser-Strahlung stelle ich in Kap. 5 vor.

In den Kap. 3 bis 5 betrachte ich ausschließlich quasi-stationäre Zustände des Gitters und des Elektronensystems und verstehe unter Übergängen stets Übergänge zwischen diesen quasi-stationären Zuständen. Zwischen Potential einer Wechselwirkung und potentieller Energie unterscheide ich nicht streng, ähnlich nenne ich empirische Pseudopotentiale schlechthin Modellpotentiale. Sehr komplexe Formeln, an denen keine weitere physikalische Einsicht zu gewinnen ist, z.B. das KREBS-Modell oder der Beitrag der direkten Wechselwirkung zur dynamischen Matrix, habe ich nicht in das Manuskript aufgenommen, ich gebe aber in allen Fällen die Quellen an, in denen diese zusätzlichen Informationen enthalten sind. Spezielle mathematische Probleme dieser Arbeit sind in einem Anhang zusammengefaßt.

Die Kap. 7 und 8 enthalten die für das Experiment wichtigen physikalischen Eigenschaften von Zink, eine Beschreibung des Experimentes selbst und Hinweise auf spezielle Techniken. Die Auswertung der Daten beschreibe ich in Kap. 9, dort entwickle ich auch das Modell eines anharmonischen, zweidimensionalen Oszillators zur Beschreibung der TO-Schwingungen in Zink.

Das Literaturverzeichnis enthält alle von mir benutzten Quellen. Lediglich bei zwei Arbeiten (/162/, /176/) mußte ich den Inhalt aus Sekundärquellen (/163/, /150/) entnehmen. In einigen Monographien wird auf wichtige Originalarbeiten verwiesen, diese Arbeiten werden dann auch in meinem Verzeichnis genannt.

Die Arbeit enthält am Schluß, S. 213-215, eine Zusammenstellung der wichtigsten Zeichen, die in den Formeln dieser Arbeit verwendet werden.

Die Abb. 17-20 sind in englischer Sprache beschriftet. Diese Abbildungen sind mit den Abbildungen einer zur Publikation bestimmten Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit identisch.

3. Theoretische Grundlagen

3.1. Das Gittermodell und die adiabatistische Näherung⁺⁾

Die Theorie der kristallinen Phasen fester Körper setzt voraus:

- (1) Die Kerne bzw. gewisse Rümpfe der den Festkörper aufbauenden Molekel sind lokalisiert. Diese Objekte heißen Gitterionen.
- (2a) Der Erwartungswert der räumlichen Anordnung dieser Gitterionen stellt ein Punktgitter dar, das nach periodischer Fortsetzung im Raum die Symmetrie einer der 230 Raumgruppen hat. Dieses Punktgitter heißt Ruhelage der Gitterionen, und das System der Gitterionen nennt man wegen dieser Eigenschaft kurz: das Gitter.
- (2b) Raumpunkte im Festkörper, die sich durch Transformationen der Raumgruppe aus (2a) ineinander überführen lassen, sind in den energetisch dominierenden Eigenschaften äquivalent.

Die Bezeichnung Gitterion ist formal und wird dem konkreten Problem angepaßt. Zum Studium der Gitterdynamik von Ionen-Kristallen oder Edelgaskristallen kann man in erster Näherung die Gitterionen mit den tatsächlichen Ionen bzw. mit den neutralen Edelgasatomen identifizieren, und es gibt kein getrenntes Elektronensystem. In genaueren Untersuchungen sind in beiden Fällen die Kerne die Gitterionen, und es gibt ein Elektronenproblem.

Durch die Annahme dieses Gittermodells wird das bisher nicht gelöste Problem der Berechnung der Freien Energie einer beliebigen Konfiguration aus Gitterionen und Elektronen in den kondensierten Phasen umgangen. Diese Freie Energie müßte durch Variation der Konfiguration minimalisiert werden. Für die Konfiguration des Minimums ist die kondensierte Phase stabil, und aus der Freien Energie der stabilen Phase sollten sich für Tempera-

⁺⁾ Zum thermodynamischen Ansatz des Gittermodells siehe MÜNSTER /195/

turen unterhalb des Schmelzpunktes die Aussagen des Gittermodells ableiten lassen. Für die Annahme dieses Gittermodells spricht die erfolgreiche Anwendung auf alle praktischen Probleme. Unmittelbare experimentelle Stützen des Gittermodells sind:

- (a) die kohärente elastische Streuung langsamer Neutronen. Sie ergibt die räumliche Symmetrie der Verteilung der Kernmassen.
- (b) die kohärente elastische Streuung von Röntgenstrahlen. Sie ergibt die räumliche Symmetrie der elektromagnetischen Ströme, welche mit der Symmetrie der Verteilung der Kernmassen übereinstimmt.
- (a) und (b) führen zur Annahme der Gitterionen und der Symmetrie ihrer Ruhelage.
- (c) die Messung der spezifischen Wärme. Die erfolgreiche Anwendung der Boltzmann-Statistik auf die Energieverteilung im System der Normalschwingungen der Gitterionen um ihre Ruhelage stützt die Annahme, daß die Gitterionen lokalisiert (unterscheidbar) sind.
- (d) die im allgemeinen gleichen Eigenschaften in den Festkörper dotierter ionischer Sonden, die ihre Ruhelage in äquivalenten Raumpunkten haben.

Eine ebenso fundamentale Rolle wie das Gittermodell spielt in der Dynamik des Vielteilchensystems aus Gitterionen und Elektronen die adiabatische Näherung. Ein klares Bild, an dem sich die Bedeutung und die Gültigkeit dieser Näherung diskutieren lassen, stammt von BORN /1a/:

Der exakte Hamilton-Operator des Festkörpers hat die Gestalt

$$(3a) \quad H = T^{EL} + T^{ION} + U(x) + V(X) + W(x, X) .$$

T^{EL}, T^{ION} sind die Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen bzw. der Gitterionen,

x, X repräsentieren die Gesamtheit der Koordinaten der Elektronen bzw. der Gitterionen,

U, V, W sind die Operatoren der Wechselwirkungen.

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen des Elektronen-Hamiltonoperators

$$(3b) \quad H^{EL} = T^{EL} + V(x) + W(x, X)$$

werden separat berechnet:

$$(3c) \quad H^{EL} \tilde{\varphi}_n(x, X) = E_n^{EL}(X) \tilde{\varphi}_n(x, X) .$$

Die Eigenfunktion $\Psi_E(x, X)$ des exakten Hamilton - Operators wird nach den Eigenfunktionen $\tilde{\varphi}_n(x, X)$ von H^{EL} entwickelt:

$$(3d) \quad \Psi_E(x, X) = \sum_n \psi_E^{(n)}(X) \cdot \tilde{\varphi}_n(x, X) .$$

Für die Entwicklungskoeffizienten $\psi_E^{(n)}(X)$ ergibt sich nach Einsetzen von (3d) in

$$(3e) \quad H \Psi_E(x, X) = E \cdot \Psi_E(x, X) ,$$

Multiplikation mit $\tilde{\varphi}_n^*(x, X)$ und Integration über x ein System von Gleichungen:

$$(3f) \quad \{T^{ION} + U_{EFF}^{(n)}(X)\} \psi_E^{(n)}(X) + \sum_{\substack{n' \\ n' \neq n}} C_{nn'} \psi_E^{(n')}(X) = E \cdot \psi_E^{(n)}(X) ,$$

$$U_{EFF}^{(n)}(X) = U(X) + E_n^{EL}(X) + B_{nn}$$

$$C_{nn'} = A_{nn'} + B_{nn'}$$

$$A_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{M} \sum_j \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx \frac{\partial}{\partial x_j}$$

$$B_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j^2} dx$$

$$A_{nn} = 0 .$$

Die adiabatische Näherung besteht nun aus folgenden Annahmen:

(4a) Die Operatoren $C_{nn'}$ sind Nulloperatoren.

(4b) Die Eigenwertspektren der Operatoren $H_{(n)}^{ION} = T^{ION} + U_{EFF}^{(n)}$ sind verschieden.

Die wesentlichen Konsequenzen der adiabatischen Näherung sind:

(5a) Es sei $\psi_E^{(n)}(X)$ Eigenfunktion des Operators $H_{(n)}^{ION}$:

$$H_{(n)}^{ION} \psi_E^{(n)}(X) = E \cdot \psi_E^{(n)}(X).$$

Dann sind alle anderen Koeffizienten $\psi_E^{(n')}(X)$ gleich Null, denn wegen (4a) ist $H_{(n')}^{ION} \psi_E^{(n')} = E \psi_E^{(n')}$, weil E aber wegen (4b) kein Eigenwert von $H_{(n')}^{ION}$ ist, muß $\psi_E^{(n')} = 0$ sein für alle $n' \neq n$. Daraus folgt für die Gesamtwellenfunktion $\Psi_E(x, X)$:

$$\Psi_E(x, X) = \psi_E^{(n)}(X) \cdot \tilde{\varphi}_n(x, X).$$

Die Gesamtwellenfunktion ist ein Produkt aus Gitter- und Elektronenwellenfunktion. In der adiabatischen Näherung kann die Dynamik des Elektronensystems von der Dynamik des Gitters separiert werden.

(5b) Die Dynamik des Elektronensystems wird durch den Hamilton-Operator H^{EL} bestimmt. Eigenwerte und Eigenfunktionen des Elektronensystems hängen parametrisch von den Koordinaten des Gitters ab.

(5c) Die Dynamik des Gitters wird durch den Hamilton-Operator

$$H_{(n)}^{ION} = T^{ION} + U_{EFF}^{(n)} \quad \text{mit} \quad U_{EFF}^{(n)}(X) = U(X) + E_n^{EL}(X) + B_{nn}$$

bestimmt. Die Gitterionen bewegen sich in einem effektiven Potential $U_{EFF}^{(n)}(X)$.

In der adiabatischen Näherung erhalten wir damit folgendes (klassisches) Bild:

Die Elektronen folgen der Bewegung des Gitters kontinuierlich und so rasch, daß ihre Dichte eine stetige Funktion der Koordinaten der Gitterionen ist. Mit der Modulation der Elektronendicht

durch das Gitter ändern sich bei konstanter Gesamtenergie die auf das Elektronensystem und auf das Gitter entfallenden Energieanteile. Diese Energien sind wieder stetige Funktionen der Gitterkoordinaten, der Energieaustausch erfolgt kontinuierlich. Die Modulation der Elektronendichte und der Elektronenenergie durch die Bewegung des Gitters wirkt in der Form einer indirekten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen

$$(5d) \quad U_{IND}^{(n)}(X) = E_n(X) + B_{nn}$$

auf das Gitter zurück, so daß die Dynamik des Gitters insgesamt durch ein effektives Potential bestimmt wird.

Da die Änderung der Elektronenenergie durch die Bewegung des Gitters in allen praktischen Fällen klein ist gegen die Elektronenenergie für die Ruhelage des Gitters

$$|E_n(X) - E_n(X^0)| \ll E_n(X^0),$$

kann man im Rahmen der adiabatischen Näherung den Festkörper in zwei Untersysteme zerlegen, die Elektronen und das Gitter, die ein eigenes stationäres Energiespektrum haben. In diesem Bild kann der bei inelastischen Streuprozessen an kristallinen Festkörpern (analog zu 3.1. (a) und (b)) gefundene Austausch von Energiequanten als Wechselwirkung mit dem Gitter allein verstanden werden. Die Auffassung der Laser-Ramanstreuung an Metallen als Austausch von Energiequanten zwischen Strahlungsfeld und Metallgitter setzt ebenfalls die Gültigkeit der adiabatischen Näherung voraus.

Die Frage nach der Gültigkeit der adiabatischen Näherung bei Metallen ist nicht trivial, denn bei der Abschätzung der nicht-adiabatischen Beiträge $C_{nn'}$ mit Wellenfunktionen der adiabatischen Näherung treten Nenner aus Termdifferenzen des Energiespektrums der Elektronen auf:

$$C_{nn'} = \frac{\Theta_{nn'}}{E_n - E_{n'}} \quad (\text{siehe Anhang I}).$$

Bei Metallen sind diese Differenzen aber mitunter klein verglichen mit Isolatoren. Für eine detaillierte Diskussion dieses Problems verweisen wir auf die Arbeiten von BROVMAN und KAGAN /2/ sowie von CHESTER /3/. Wir entnehmen diesen Arbeiten, daß es eine befriedigende theoretische Begründung der adiabatischen Näherung noch nicht gibt, denn im Bild von Einelektron-Anregungen treten für Elektronen nahe der Fermi-Fläche die oben beschriebenen kleinen Nenner auf. In der Praxis hat sich jedoch die Annahme der adiabatischen Näherung bewährt, z.B. bei der Behandlung von Transportphänomenen und bei der Darstellung der spezifischen Wärme als Summe aus Elektronen- und Gitteranteil. Unter Berufung auf die erfolgreiche Anwendung werden wir in dieser Arbeit die adiabatische Näherung als gültig annehmen.

In den meisten praktischen Anwendungen wird die adiabatische Näherung zu einer statischen Näherung vereinfacht. Dabei wird die Dynamik des Elektronensystems durch einen Hamilton-Operator beschrieben, der als Koordinaten der Gitterionen speziell deren Ruhelagen enthält:

$$(6) \quad H_{STAT}^{EL} = T^{EL} + V(x) + W(x, X^0).$$

Die Differenz zwischen dem Hamilton-Operator H^{EL} und dieser Näherung wird in der Literatur zur Elektron-Phonon-Wechselwirkung hinzugezählt:

$$(7) \quad H^{EL-PH} = H^{EL} - H_{STAT}^{EL} = W(x, X) - W(x, X^0).$$

Die zum Studium der Elektron-Phonon-Wechselwirkung benutzten Methoden hat CHESTER /3/ gegenübergestellt, die verschiedenen in der Literatur auftretenden Wechselwirkungsoperatoren $W(x, X)$ werden diskutiert bei ZIMAN /4/ und HAUG /5/. Auf den für diese Arbeit wichtigen Wechselwirkungsmechanismus gehen wir in Kap. 3.3. ein. Auch die Dynamik des Gitters wird in einer statischen Näherung untersucht. Die Lokalisiertheit der Gitterionen bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines

Gitterions in dieser Umgebung seiner Ruhelage, deren Radius kleiner als die Gitterkonstante/2 ist, praktisch gleich Eins ist. Das Ionen-Potential wird deshalb in der Umgebung der Ruhelage in Näherung die Gestalt eines Potentialtopfs haben. Konsequenter mit dieser Vorstellung wird der Hamilton-Operator deshalb in eine Taylor-Reihe um die Ruhelage entwickelt, wobei spätestens bei der 4. Ableitung abgebrochen wird. Dieser neue Hamilton-Operator hängt von den Koordinatendifferenzen u zu der Ruhelage und der Koordinate X^0 der Ruhelage ab.

$$(8) \quad H_{(n)}^{ION} = T^{ION} + U_{EFF}^{(n)}(u, X^0)$$

Die Dynamik des Gitters auf der Basis dieser Näherung diskutieren wir in Kap. 3.4.

3.2. Gruppentheoretische Hilfsmittel und das Problem der Randbedingungen

Ein abgeschlossenes System ist immer invariant gegen die Bewegungsgruppe. In der Theorie entspricht dieser Aussage die Forminvarianz des Hamilton-Operators gegen Bewegungstransformationen aller kanonisch-konjugierten Variablen.

Es sei $\mathcal{Q}(Q) = Q'$, $\mathcal{P}(P) = P'$. dann gilt unter der Transformation

$$\mathcal{G}: H(Q, P) \rightarrow H'(Q', P') = H(\mathcal{G}^{-1}(Q'), \mathcal{G}^{-1}(P')) .$$

Der transformierte Hamilton-Operator H' hat die gleiche Form wie H und damit das gleiche Eigenwertspektrum. Diese Symmetrie hat bekanntlich die Folge, daß die Operatoren $H, \tilde{P}, \tilde{J}_x^2, \tilde{J}_z$ paarweise vertauschbar sind.

Von dieser Symmetrie ist die innere Symmetrie des Kristalls, von der das Gittermodell in 3.1. (2a) und (2b) spricht, zu unterscheiden. Da die Transformationen der Raumgruppe spezielle Bewegungen sind, ist trivialerweise immer die Forminvarianz des Hamilton-Operators gegen jede beliebige Raumgruppe gesichert. Die Symmetrieaussage des Gittermodells wird klar und erhält seine volle Bedeutung in der statischen Näherung des Festkörpers. Die Hamilton-Operatoren dieser Näherung (siehe 3.1. (6) und (8)) enthalten neben einem System kanonisch-konjugierter Variabler (Q,P) die Koordinaten der Ruhelage des Gitters:

$$H_{\text{STAT}} = H_{\text{STAT}}(Q,P; X^0) .$$

Während bei einer Transformation der Bewegungsgruppe alle Koordinaten und Impulse transformiert werden, wird bei der Raumgruppen-Symmetrie des Gittermodells die Invarianz des Hamilton-Operators der statischen Näherung gegen eine Transformation nur der Koordinaten X^0 der Ruhelage des Gitters gefordert. Da diese Koordinaten im Hamilton-Operator H_{STAT} nur in der Gestalt $|Q - X^0|$ von räumlichen Abständen vorkommen, sind diese Transformationen gleichbedeutend mit Transformationen der Variablen (Q,P) allein, und das bedeutet, daß die Eigenzustände zum Eigenwert E^0 Basis einer irreduziblen Darstellung der Raumgruppe sein müssen. Damit gewinnt die Symmetrieaussage des Gittermodells in Kap. 3.1. (2a) und (2b) für die statische Näherung große praktische Bedeutung. Über die Anwendung der Gruppentheorie in der Festkörperphysik existiert eine reiche Literatur, so daß wir darauf nicht eingehen. Eine ausführliche Darstellung dieses Themas findet man in dem Buch von STREITWOLF /6/. Speziell über Darstellungen der Raumgruppen in der Anwendung auf Gitterschwingungen verweisen wir auf die Arbeiten von MARADUDIN und VOSKO /7/ sowie von WARREN /8/, speziell über die Anwendung auf lokale Eigenschaften des Festkörpers informiert umfangreich der Artikel von HERZFELD und MEIJER /9/.

Nach dieser Analyse der Raumgruppen-Symmetrie wenden wir uns dem Problem der Vereinbarkeit der endlichen Ausdehnung jeder physikalischen Probe mit dieser Symmetrie zu, denn die Elemente einer Raumgruppe sind Decktransformationen eines unendlich ausgedehnten mathematischen Punktgitters. Dieses Problem ist für Proben, die der Bravais-Einheitszelle geometrisch ähnlich sind, befriedigend gelöst.

- (1) Es seien $\{\vec{\alpha}_1, \vec{\alpha}_2, \vec{\alpha}_3\}$ die erzeugenden Vektoren des Punktgitters, welche den Bravais-Gittertyp des Kristalls definieren. Die Bravais-Einheitszelle dieses Gitters ist die Punktmenge

$$\vec{B} = B_1 \vec{\alpha}_1 + B_2 \vec{\alpha}_2 + B_3 \vec{\alpha}_3 \quad \text{mit} \quad 0 \leq B_1, B_2, B_3 < 1.$$

Für die makroskopische Probe wird gefordert, daß sie einer Punktmenge

$$\vec{P} = P_1 \vec{\alpha}_1 + P_2 \vec{\alpha}_2 + P_3 \vec{\alpha}_3 \quad \text{mit} \quad 0 \leq P_i \leq N_i \text{ - ganzzahlig}$$

entspricht, sie ist dann einer Bravais-Einheitszelle geometrisch ähnlich und besteht aus $N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ Bravais-Zellen. Dieser Ähnlichkeit wegen kann der gesamte Raum lückenlos in identische Probevolumina zerlegt werden. Die Ruhelage des Gitters ist durch diese periodische Fortsetzung für den gesamten Raum erklärt, und damit haben wir den Anschluß der endlichen Probe an das Gittermodell hergestellt.

- (2) Ein Hamilton-Operator der statischen Näherung hat die kanonisch-konjugierten Variablen der endlichen Probe und ist für den gesamten Raum definiert. Seinen Eigenzuständen wird die Randbedingung auferlegt, bezüglich der Zerlegung des Raumes in identische Probevolumina periodisch zu sein (BORN-von KÁRMÁNsche Randbedingungen). Diese auf ein Probe-Volumen eingeschränkten und normierten Zustände werden mit den Zuständen der endlichen Probe identifiziert.

- (3) Die Periodizität der Zustände bedeutet, daß nur noch ganz bestimmte Darstellungen der Translationsuntergruppe der Raumgruppe auftreten. Die irreduziblen Darstellungen der Translationsgruppe sind eindimensional und werden durch einen Vektor $\vec{k}$ definiert:

Die Translation $\vec{t} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3$, m_i - ganzzahlig,
hat die Darstellung $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{t})$.

Wegen der Periodizität der Zustände müssen alle Translationen der Gestalt

$$\vec{t} = m_1 N_1 \vec{a}_1 + m_2 N_2 \vec{a}_2 + m_3 N_3 \vec{a}_3, \quad m_i \text{ - ganzzahlig,}$$

durch die Einheit dargestellt werden: $\exp(i\vec{k} \cdot \vec{t}) = 1$.

Zerlegen wir $\vec{k}$ nach Basisvektoren des reziproken Gitters $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$

mit $\vec{b}_i = 2\pi \frac{\vec{a}_j \times \vec{a}_k}{\vec{a}_i \cdot (\vec{a}_j \times \vec{a}_k)}$, so folgt die bekannte Darstellung

$$\vec{k} = \frac{n_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{n_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{n_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad \text{mit } 0 \leq n_i \leq N_i - 1 \text{ - ganzzahlig.}$$

Diese Technik, welche die Zustände der endlichen Probe durch Zustände einer unendlich ausgedehnten Probe approximiert und die Gruppentheorie anwendbar macht, läßt sich physikalisch begründen. Experimente zu den Transporteigenschaften der Metalle haben zur Annahme quasifreier Elektronen (Leitungselektronen) in Metallen geführt. Für diese Elektronen stellen die Probeoberflächen Potentialwälle dar. Approximieren wir die Zustände dieser Elektronen durch Zustände eines Potentialtopfes von der Gestalt der Probe und fordern Periodizität, so erhalten wir als Lösungen stehende Wellen, deren Wellenzahlvektoren $\vec{k}$ bis auf Vektoren $\vec{G}$ des reziproken Gitters genau die in (3) definierten $\vec{k}$ -Vektoren sind:

$$\vec{k} + \vec{G} = \vec{k}'.$$

Die akustischen Schwingungen des Gitters haben im Fall langer Wellen $k \ll \text{Min}\{b_1, b_2, b_3\}$ die gleichen Wellenzahlvektoren $\vec{k}$ aus (3), welche sich auch aus der klassischen Kontinuumsme-

chanik für deformierbare Körper gleicher Probenform und entsprechenden Experimenten mit Schallwellen ergeben. Dieses Argument des Anschlusses an makroskopische Schwingungen benutzen BORN und von KÁRMÁN /10/ in ihrer Arbeit über die Schwingungen eines Punktgitters auf der Grundlage der klassischen Mechanik. - Die so begründete, diskrete Menge möglicher $\vec{k}$ -Wellenzahlvektoren stationärer Schwingungen des Punktgitters beschränken die Autoren mit dem Argument, daß die Phasendifferenz benachbarter Gitterpunkte immer $< 2\pi$ ist, also die Wellenlänge einer Schwingung immer größer ist als die Gitterkonstante. Die so gefundene endliche Menge von Wellenzahlvektoren ist mit derjenigen aus (3) identisch.

Wir erläutern zwei wichtige Begriffe, die wir in dieser Arbeit oft benutzen werden: Brillouin-Zone und Blochzustand. Die möglichen $\vec{k}$ -Vektoren aus (3) stellen in der Bravais-Einheitszelle des reziproken Gitters eine diskrete Punktmenge dar. Gewöhnlich wird dieses Prisma durch eine geeignete Zerlegung in die Wigner-Seitz-Zelle des reziproken Gitters überführt, die sogenannte 1. Brillouin-Zone. Die Abb. 1 zeigt eine solche Zerlegung für ein ebenes, hexagonales Gitter mit Zuordnung der Schnittkanten. Analog lassen sich weitere Zonen konstruieren, so daß der Abstand zweier Punkte der n-ten Brillouin-Zone immer kleiner ist als der Betrag einer Summe aus n Vektoren des reziproken Gitters. - Wir formulieren das Blochsche Theorem:

- (4) H_{STAT} sei ein Einteilchen-Hamiltonoperator in der statischen Näherung und invariant gegen die Translations-Untergruppe der Raumgruppe. Dann haben seine Eigenzustände die Gestalt

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit } \vec{k} \text{ aus (3) und}$$

$$u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}_\lambda) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{für alle Gitterpunkte } \vec{R}_\lambda.$$

Die Blochzustände $\varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$ werden auf das Probe-Volumen normiert.

$$H_{\text{STAT}} \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = E(\vec{k}) \cdot \varphi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

Zwei wichtige Folgen dieses Theorems sind die Aussagen in (5) und (6):

- (5) Die Eigenwerte $E=E(\vec{k})$ ergeben als Funktion von $\vec{k}$ in einem vierdimensionalen Raum $(E, \vec{k})$ quasikontinuierliche Hyper-Flächen $E_j(\vec{k})$ über der 1. Brillouin-Zone mit dem Flächenindex j .

Die Symmetrie der Blochzustände und der $E(\vec{k})$ -Hyper-Flächen werden in dem Buch von STREITWOLF /6/ ausführlich diskutiert. Wegen dieser Symmetrien muß das Einteilchenproblem der statischen Näherung im allgemeinen nur für einen bestimmten Sektor der 1. Brillouin-Zone gelöst werden.

- (6) Die $E_j(\vec{k})$ -Hyper-Fläche liefert einen Beitrag $Z_j(E)$ zur Zustandsdichte durch ein Oberflächenintegral über die Fläche $E=E_0$.

$$Z_j(E_0) = f_s \cdot \frac{V}{(2\pi)^3} \iint_{E=E_0} \frac{dO_E}{|\text{grad}_{\vec{k}} E_j|} \quad \begin{array}{l} j - \text{Band der Zustandsdichte} \\ f_s - \text{Zahl der Spinfreiheitsgrade} \end{array}$$

Die Aussage (6) begründet das bekannte Bändermodell. Da jedes $\vec{k}$ mit einem Punkt zur $E_j(\vec{k})$ -Fläche beiträgt, ist die Gesamtzahl der Zustände im j -Band gleich $f_s \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$.

BORN und von KÁRMÁN /10/ sind in ihrer heute klassischen Arbeit zur Gitterdynamik schon auf das Problem der Vernachlässigung physikalischer Oberflächenbedingungen eingegangen, das entspricht in unserer quantentheoretischen Fassung der Gitterdynamik der Approximation der Zustände der endlichen Probe durch spezielle Zustände der unendlich ausgedehnten Probe. Innerhalb einer oberflächenschicht, deren Dicke etwa der mittleren Reichweite der effektiven Wechselwirkung zwischen den Gitterionen entspricht, werden die Ruhelagen der Gitterionen in der endlichen Probe nicht

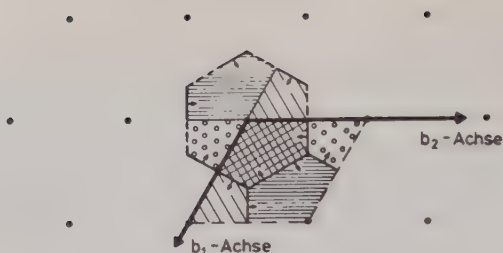


Abb. 1 Die 1. Brillouin-Zone des ebenen hexagonalen Gitters als Wigner-Seitz-Zelle bzw. als Bravais-Zelle des reziproken Gitters

mit den Ruhelagen der unendlich ausgedehnten Probe übereinstimmen, weil die tatsächliche Wechselwirkung in einer Oberflächenschicht verschieden ist von der Wechselwirkung in der gleichen Schicht innerhalb einer unendlich ausgedehnten Probe. Die Wirkung der endlichen Probe-Ausdehnung auf das Energiespektrum der Gitterschwingungen wird diskutiert bei BORN und HUANG /1b/ sowie bei ORBACH /11/. Wir beschränken uns deshalb auf die Wiedergabe des Ergebnisses: Proben, die der Bravais-Zelle geometrisch ähnlich sind im Sinne von (1), haben ein Gitter-Energiespektrum, welches mit dem der unendlich ausgedehnten Probe praktisch identisch ist (Satz von PEIERLS). Die endliche Probe-Ausdehnung wird deshalb für diejenigen Festkörpereigenschaften ohne Bedeutung sein, die vom gesamten Frequenzspektrum der Gitterschwingungen abhängen, z.B. die spezifische Wärme. Genau der entgegengesetzte Fall tritt aber bei der inelastischen kohärenten Streuung von Röntgenstrahlung und von langsamen Neutronen sowie bei der Laser-Raman-Streuung und der Infrarotabsorption auf, denn diese Experimente hängen von der Energieverteilung (Zustandsdichte) in kleinen, festen Intervallen auf der Energieskala ab. Mit Hilfe des Theorems von LEDERMANN, welches zuerst von BORN und HUANG /1b/ benutzt wurde, kann man die Änderung der Zustandsdichte beim Übergang zur endlichen Probe abschätzen: Ist $M = \epsilon \cdot N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ die

Zahl der Gitterionen in der Oberflächenschicht, so kann sich die Zahl der Energieeigenwerte in einem festen, endlichen Energieintervall um maximal $2M$ ändern.

Ein Effekt der endlichen Probe-Ausdehnung ist die für elastische Schwingungen fester Körper (das ist der Grenzfall langer Wellen der akustischen Gitterschwingungen) bekannte Abhängigkeit der Eigenwerte und Eigenschwingungen von der Probe-Form. Für den langwelligen Grenzfall optischer Schwingungen wurde ein Einfluß der Probe-Form auf die Energieeigenwerte von HAAS /12/ nachgewiesen.

3.3 Die elektronische Struktur einfacher Metalle und die indirekte Wechselwirkung zwischen den Gitterionen

Die Bedeutung der Dynamik des Elektronensystems für die Dynamik des Gitters liegt nach Aussage der adiabatischen Näherung (3.1. (4)-(5)) im Auftreten einer indirekten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen, die durch das Elektronensystem vermittelt wird. Wir diskutieren deshalb kurz Methoden und Ergebnisse des Studiums der elektronischen Struktur einfacher Metalle, das sind die Metalle der Hauptgruppen und der II. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente.

Das Vielteilchenproblem der Elektronen, wie es aus der adiabatischen Näherung folgt,

$$(1) \quad \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + e_0 W(x, X) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^{1, \dots, n} \frac{e_0^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - E^{EL}(X) \right\} \varphi(x, X) = 0$$

Gitterionen sind die Kerne in der Konfiguration X

ist nicht lösbar. Eine wesentliche Vereinfachung des Problems besteht in der Teilung des Elektronensystems in Core- und Leitungselektronen. Jeder formalen Zerlegung des Elektronensystems steht die Korrelation der Elektronen entgegen. Ihre Ursachen sind die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen und ihre Fermionen-Eigenschaft. HEDIN und LUNDQUIST /13/ haben die Untersuchungen des Vielelektronen-Problems (1), die mit der Technik der Greenschen Funktionen durchgeführt wurden, zusammengefaßt. Von dieser Arbeit zur Vielteilchentheorie aus erhält das von uns im folgenden Teil entworfene Bild der Metalle eine (begrenzte) Rechtfertigung. Dazu betrachten wir das Kern-Elektron-Potential im Metall, das wir durch eine Superposition sphärischer Potentiale approximieren (Abb. 2).

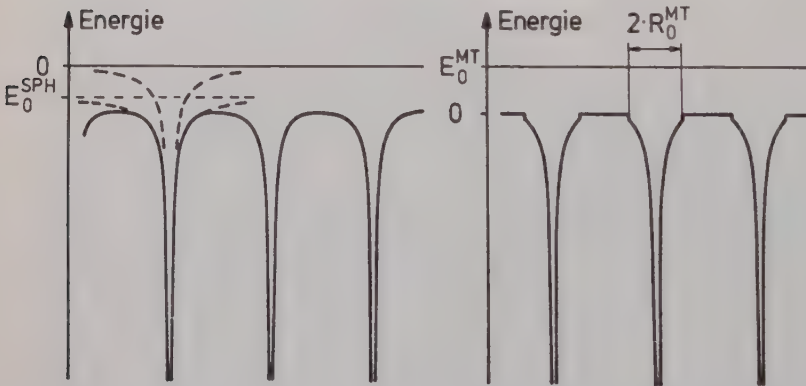


Abb. 2 Sphärisches Potential und "muffin-tin"-Potential

$$(2) \quad \begin{aligned} W_{SPH}(x, X) &= \sum_{i, \lambda, \mu} w(|\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda\mu}|) \\ w_{SPH}(x, \vec{R}_{\lambda\mu}) &= \sum_i w(|\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda\mu}|) + E_0^{SPH}(\vec{R}_{\lambda\mu}) \end{aligned}$$

In der engeren Umgebung jedes Kerns ist dieses Potential dem des freien Kerns in Näherung gleich bis auf einen praktisch konstanten Beitrag E_0^{SPH} durch die Superposition der Nachbar-Potentiale.

Häufig wird diese sphärische Approximation zur "muffin-tin-approximation" (MT-Potential) erweitert, siehe Abb. 2. Man legt um jeden Kern am Ort $\vec{R}_{\lambda\mu}$ eine Sphäre vom Radius $R_{\lambda\mu}^{MT}$, so daß sich die Sphären benachbarter Kerne nicht überlappen. Innerhalb dieser Kugelumgebung eines Kerns (Core-Bereich) ist das MT-Potential gleich dem Einzelpotential der sphärischen Approximation⁺, im Zwischenraum außerhalb der Cores ist es konstant und Null. Die MT-Approximation enthält also zwei freie Parameter: die Core-Radien $R_{\lambda\mu}^{MT}$ und die Shift E_0^{MT} .

$$(3) \quad W_{MT}(x, X) = \begin{cases} E_0^{MT} + \sum_{\lambda, \mu} w_{SPH}(x, \vec{R}_{\lambda\mu}), \\ \text{summiert wird über alle } i, \lambda, \mu \text{ mit } |\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda\mu}| \leq R_{\lambda\mu}^{MT} \\ 0 \quad \text{sonst} \end{cases}$$

Die Berechnung der Dichteverteilung der Elektronen im Metall aus den Messungen der elastischen Röntgenstreuung hat ergeben, daß im Core-Bereich diese Verteilung mit der theoretischen Verteilung aus einer Hartree-Fock-Rechnung für das freie Atom bis auf systematische Abweichungen von etwa 4% übereinstimmt, siehe BROWN und TAYLOR /16a/. Wir sehen darin eine experimentelle Bestätigung des Modells der Core-Elektronen.

⁺oder genauer: gleich dem sphärisch-symmetrischen Anteil von w_{SPH} um das Core-Zentrum.

- (4) In jedem Core-Bereich ist der edelgasähnliche Rumpf der abgeschlossenen Schalen des freien Atoms lokalisiert. Diese Elektronen nennen wir Core-Elektronen. Ihr Vielelektronenzustand stimmt mit dem des freien Atoms in guter Näherung überein, ihre Bindungsenergien dagegen sind um eine bestimmte Core-Shift (5-10 eV) verschoben, Zustand und Energien sind praktisch unabhängig von der Bewegung der Kerne.

Ursachen der Core-Shift sind eine Änderung der Valenzelektronen-Dichte im Metall, verglichen mit dem freien Atom, dieser Beitrag heißt Coulomb-Shift, und eine andere Umladungsenergie bei der Ionisierung des Cores (Auffüllen des "Loches" und höhere Valenzelektronen-Konzentration im Core-Bereich), die Polarisierungs-Shift, die in einer theoretischen Arbeit von HEDIN und JOHANSSON /14/ untersucht wurde. Die Bindungsenergien der Core-Elektronen können mit der Röntgen-Absorption oder der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie gemessen werden. - Daß die Core-Zustände auch in Metallen lokalisiert sind, kann man aus den magnetischen Eigenschaften der SE-Metalle schließen. Die Darstellung der Elektronen in der 4f-Schale durch Bloch-Zustände würde zu unrealistisch großen Austauschwechselwirkungen führen.

Bei der Superposition der einzelnen Kern-Elektron-Potentiale im Festkörper wird das resultierende Potential so weit abgesenkt, daß seine Maxima (siehe Abb. 2) in die Nähe der Bindungsenergie der Valenzelektronen des freien Atoms kommen. In diesem Energiebereich sind die Einelektronen-Zustände nicht mehr auf das Volumen eines Cores beschränkt, sie werden mit wachsender Energie zunehmend delokalisiert und sind für $E > W_{\text{MAX}}$ über die gesamte Probe ausgedehnt. Mit diesem Bild erklären wir grob das Auftreten nicht-lokalisierter Elektronenzustände, die vom Potentialwall der Probe-Oberfläche be-

schränkt und von den Valenzelektronen des freien Atoms besetzt werden. Viele Eigenschaften dieses Untersystems von Elektronen können wir mit dem von SOMMERFELD /15/ entwickelten Modell der Leitungselektronen verstehen, wobei wir aber die SOMMERFELDSchen Elektronen als Quasi-Elektronen einer gewissen Einteilchen-Näherung auffassen.

- (5) Das Vielelektronen-Problem der Valenzelektronen läßt sich mit einem idealen Fermigas aus Quasi-Elektronen einer Einteilchen-Näherung beschreiben. Die Einteilchen-Energien hängen mit der Wellenzahl $\vec{k}$ der statischen Näherung über eine materialabhängige Dispersionsbeziehung $E = E(\vec{k})$ zusammen. Die Anregungsenergien des Vielteilchen-Systems aus etwa 10^{23} Elektronen/mol lassen sich durch Energiedifferenzen unbesetzter zu besetzten Zuständen des Fermigases darstellen. Die Quasi-Elektronen sind auf die möglichen Einteilchen-Zustände gemäß der Fermi-Dirac-Statistik verteilt.
- (6) Die Zustandsdichte oberhalb der Fermi-Fläche ist nicht Null.

Dieses Modell hat sich bei den einfachen Metallen zur Erklärung der elektronenspezifischen Wärme, der thermischen Elektronenemission, der elektrischen und der Wärmeleitung sowie der thermoelektrischen und galvanomagnetischen Effekte bewährt. Zum Studium der Eigenschaften der Leitungselektronen gibt es eine Reihe von experimentellen Methoden, deren Ergebnisse mit dem Modell von Einteilchen-Anregungen in einem idealen Fermigas in guter Übereinstimmung stehen. Man untersucht z.B. die Zustandsdichte in der Umgebung der Fermi-Fläche mit der Energieverteilung der Sekundärelektronen, die von UV- oder Röntgenstrahlen bzw. durch Primärelektronen-Stoß ausgelöst wurden, und untersucht die Gestalt der Fermi-Fläche mit der Zyklotron-Resonanz oder dem de Haas-van Alphen-Effekt. Die theoretisch mögliche Untersuchung der Dispersionsbeziehung $E = E(\vec{k})$ der Leitungselektronen durch

den Compton-Effekt der Röntgenstrahlen scheitert in der Praxis am zu geringen Energie-Auflösungsvermögen der Detektoren für die gestreuten Röntgenstrahlen. Eine Übersicht über die Gesamtheit der experimentellen Methoden und ihre Ergebnisse findet man in den Büchern von ZIMAN /16/ sowie von CRACKNELL und WONG /17/.

Die formale Trennung von Core- und Leitungselektronen liefert nicht für alle Metalle ein gutes Modell. Bei den Übergangsmetallen überlappen die den unaufgefüllten d-Schalen der freien Atome entsprechenden schmalen d-Bänder mit den breiten sp-Bändern. Dadurch kommt es zu einer Delokalisierung der d-Elektronen und zu einer d-Beimischung zu den Zuständen der Leitungselektronen mit den bekannten Folgen: komplexe Bandstruktur durch Crossing und Hybridisierung reiner sp- und reiner d-Bänder sowie erhebliche Abweichungen der Fermi-Fläche von einer Fermi-Kugel im ausgedehnten Brillouin-Zonenschema, siehe z.B. FRIEDEL /16b/.

- (7) Die Core-Elektronen und der Kern eines Cores bewegen sich nach (4) wie ein starres Ion. Im Rahmen einer neuen adiabatischen Näherung für das System der Leitungselektronen können wir diese Ionen als die Gitterionen betrachten. Die Leitungselektronen bewegen sich in einem Kristall-Potential W_{KR}^{EL} , das von den Kernen und den Core-Elektronen erzeugt wird.

$$W_{KR}^{EL}(x, X) = \sum_{i, \lambda, \mu} \{ w_N(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu}) + w_H(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu}) + w_{E+C}(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu}) \}$$

$$w_N(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu}) = \frac{Z_{\mu} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda\mu}|} \quad \text{Coulomb-Potential der Kerne}$$

$$w_H(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu}) = e_0 \cdot \int \frac{e^{H'}(\vec{r}' - \vec{R}_{\lambda\mu})}{|\vec{r}_i - \vec{r}' + \vec{R}_{\lambda\mu}|} d^3r' \quad \begin{array}{l} \text{Hartreesches mittleres} \\ \text{Coulomb-Potential} \end{array}$$

$w_{E+C}(\vec{r}_i, \vec{R}_{\lambda\mu})$ - Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen; sie wird allgemein durch ein lokales Potential (11) beschrieben.

- (8) Der Hamilton-Operator der Leitungselektronen hat dann die Gestalt

$$H^{EL} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + e_o \cdot W_{KR}^{EL} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e_c^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} .$$

An dieser Stelle setzen die Bandstruktur-Berechnungen ein. Ihre Aufgaben sind Ableitung und Lösung eines Systems von Einteilchen-Hamiltonoperatoren, deren Eigenzustände von den Quasi-Elektronen des idealen Fermi-Gases (5), (6) besetzt werden. Die Hartree-Fock-Approximation (HFA) zur Konstruktion von Einteilchen-Problemen hat bei den Leitungselektronen vollständig versagt. Nach BARDEEN /18/ ergibt die HFA für das freie Elektronengas bei $T=0$, daß die Zustandsdichte auf der Fermi-Fläche Null ist (Abb. 3a) und daß die elektronen-spezifische Wärme c_e die Temperaturabhängigkeit $c_e \sim T/\log T$ hat. Experimente ergeben aber bei den einfachen Metallen $c_e \sim T$. Die HFA ergibt weiter viel zu große Breiten für das Leitungsband und zu große Spinsuszeptibilitäten. Die Ursache für das Versagen der HFA liegt in der langen Reichweite der Coulomb-Wechselwirkung. Während in Atomen die Elektronendichte innerhalb eines Kugelvolumens mit einem Radius $< 2.5 \text{ \AA}$ konzentriert ist und die HFA oft gute Ergebnisse liefert, kommt bei den über das ganze Probe-Volumen ausgedehnten Zuständen der Leitungselektronen der langreichweitige Anteil des Coulomb-Potentials voll zur Wirkung und liefert eine zu große Austausch-Energie. Seit den Pionierarbeiten von BOHM und PINES für das freie Elektronengas, deren wichtigste Ergebnisse von RAIMES /19/ übersichtlich zusammengefaßt wurden, verstehen wir indessen die Korrelation der Leitungselektronen besser:

- (9) Der kurzreichweitige Anteil des Coulomb-Potentials führt zu einer abgeschirmten elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Elektronen, der langreichweitige Anteil dagegen führt zu kollektiven, longitudinalen Oszillationen des Elektronengases, den Plasmaschwingungen.

Die von BOHM und PINES benutzte Näherungsmethode ist als Random-Phase-Approximation bekannt (RPA). Die Abb.3b zeigt die Dispersion der möglichen Anregungen des Elektronengases. Für Natrium z.B. beträgt der Schirmungsradius etwa $1.6 \text{ \AA}$, und die

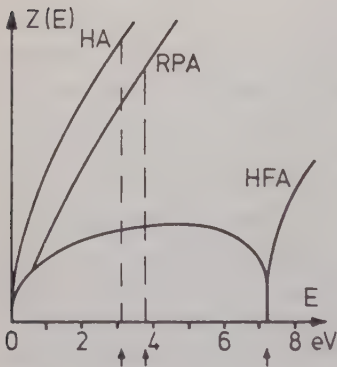


Abb. 3a

Zustandsdichte des Elektronengases in Natrium in den Näherungen

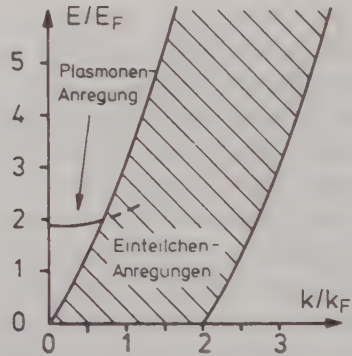


Abb. 3b

Dispersion der Plasmonen- und der Einteilchen-Anregungen im freien Elektronengas

HA	- Hartree	$E_F = 3.1 \text{ eV}$
HFA	- Hartree-Fock	$E_F = 7.2 \text{ eV}$
RPA	- Random phase	$E_F = 3.8 \text{ eV}$
Fermi-Energie exp.		$E_F = 3.5 \text{ eV}$

Quanten der Plasmaschwingungen (Plasmonen) haben eine Energie von 5.8 eV , das entspricht einer mittleren Temperatur thermischer Anregung von $67\,200 \text{ K}$. Die Plasmaschwingungen besetzen im Natrium etwa 10% der Freiheitsgrade des Systems der Leitungselektronen. - Die RPA liefert gute Ergebnisse für die Austausch-

und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases im Bereich hoher Dichten ($\geq 10^{27}$ Elektronen/cm³). Der RPA-Energieausdruck für die mittlere Energie hängt nur vom r_s -Wert des Elektronengases ab. r_s ist der Radius einer Kugel, gemessen in Einheiten des ersten Bohrschen Radius ($a_0 = 5.29 \cdot 10^{-9}$ cm), deren Volumen gleich dem spezifischen Volumen je Elektron ist.

$$(10) \quad \frac{4\pi}{3}(r_s a_0)^3 = \frac{1}{n} \quad \begin{array}{l} n - \text{Elektronenkonzentration} \\ a_0 - \text{Bohrscher Radius} \end{array}$$

$$E = \frac{30.07}{r_s^2} + \frac{16.33}{r_s} - \frac{12.46}{r_s} + (0.84 \log r_s - 1.93) \quad \text{in eV}$$

in RPA
Näherung

kinetische Energie	Coulomb- Energie	Austausch- Energie	Korrelations- Energie
-----------------------	---------------------	-----------------------	--------------------------

$$E_c = \frac{11.97}{r_s + 7.8} \text{ eV} \quad \text{WIGNER-Korrelationsenergie für den Bereich metallischer Dichten}$$

Formeln zur Energie des freien Elektronengases

Natrium hat ein $r_s \approx 4$. Der Bereich der Elektronendichten in Metallen ist $2 < r_s < 5.5$, die Gültigkeit der RPA liegt aber im Bereich $r_s \ll 1$, im Bereich hoher Dichten. Es gibt Extrapolationsformeln für die Korrelationsenergie im Bereich metallischer Dichten, die zur Berechnung der Bindungsenergie der festen metallischen Phase wichtig sind (Quellen sind zusammengefaßt in /20a/, /21a/). Eine ausführliche Diskussion des freien Elektronengases findet man bei PINES /20/, dieser Monographie sind auch die Formeln (10) entnommen.

Unter dem Einfluß des Kristall-Potentials wird das Elektronengas der Leitungselektronen inhomogen. Die qualitativen Aussagen der RPA, das Auftreten von Plasmaschwingungen und einer abgeschirmten Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen, bleiben richtig. Grundlage der Beschreibung von Austausch- und Korrelationseffekten des inhomogenen Elektronengases ist ein Theorem von HOHENBERG und KOHN /21/. Danach ist in einem nicht-entarteten Grundzustand des Elektronengases die Energie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte. Trennt man von dieser Wechselwirkung den dichteabhängigen Anteil des Hartreeschen Coulomb-Potentials ab, so folgt, daß auch die Summe aus Austausch- und Korrelationsenergie ein eindeutiges Funktional der Dichte ist. Von diesem Theorem her läßt sich z.B. der Näherungsgrad der Thomas-Fermi-Dirac-Methode der statistischen Approximation in der Theorie des inhomogenen Elektronengases verstehen. KOHN und SHAM /22/ haben auf der Basis dieses Theorems für den Grundzustand des Hamilton-Operators der Leitungselektronen (8) einen exakten Energieausdruck als Funktional der Dichte $\rho(\vec{r})$ formuliert und daraus ein System von selbstkonsistenten Einteilchen-Hamiltonoperatoren abgeleitet. Austausch- und Korrelationseffekte werden hier mit Operatoren beschrieben, die (in verschiedenen Graden der Näherung) von der aktuellen Dichte des inhomogenen Elektronengases sowie von der Austausch- und Korrelationsenergie des homogenen Elektronengases abhängen. In der einfachsten Näherung für die Austauschenergie erhalten die Autoren ein lokales Potential, das bis auf einen Faktor mit der bekannten statistischen Näherung für die Austauschenergie von SLATER übereinstimmt.

$$(11) \quad v_E = \alpha \frac{e_0}{\pi} \{3\pi^2 \rho(\vec{r})\}^{\frac{1}{3}} \quad \begin{array}{l} \alpha = 1 \text{ - KOHN und SHAM} \\ \alpha = \frac{3}{2} \text{ - SLATER} \end{array}$$

Eine umfangreiche Diskussion dieser Näherung für die Austauschwechselwirkung findet man bei SLATER /23/. Der Ausdruck (11) erscheint dort als Austauschenergie einer verallgemeinerten statistischen Approximation, der X_α -Methode.

Auf der Basis dieser Theorie wird für praktische Rechnungen die Energie des Grundzustandes des Hamiltonoperators (8) der Leitungselektronen durch einen Energieausdruck approximiert, in dem die Elektron-Elektron-Wechselwirkung durch ein Hartree-sches Coulomb-Potential und durch eine Näherung für die Austausch- und Korrelationsenergie beschrieben wird, siehe z.B. ASANO und YAMASHITA /24/.

$$(12) \quad E_o^{EL} = \sum_i \langle i | -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_i^2}{2m} + e_o W_{KR}^{EL} | i \rangle + \frac{e_o^2}{2} \iint \frac{\varrho(\vec{r}) \varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r d^3r' + \frac{e_o}{2} \int \varrho(\vec{r}) v_{E+C}(\varrho(\vec{r})) d^3r$$

$$\varrho(\vec{r}) = \sum_i |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad \text{Gesamtdichte der Leitungselektronen}$$

Eine Übersicht über die zur Beschreibung von Austausch- und Korrelationsenergie v_{E+C} benutzten Näherungen geben HEDIN und LUNDQUIST /13a/ sowie DIMMOCK /27a/. Durch Variation der Energie (12) nach den Wellenfunktionen erhält man ein System selbstkonsistenter Einteilchen-Hamiltonoperatoren.

$$(13) \quad H = -\frac{\hbar^2 \vec{\nabla}_i^2}{2m} + e_o W_{KR}^{EL}(\vec{r}, X) + \frac{e_o^2}{2} \int \frac{\varrho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + e_o v_{E+C}(\varrho(\vec{r}))$$

Alle Bandstruktur-Berechnungen werden in der statischen Näherung durchgeführt. Es ist bekannt, daß die Einteilchen-Hamiltonoperatoren der Hartree-Fock-Approximation (HFA) für die Leitungselektronen invariant gegen die Raumgruppe des Kristalls sind, siehe STREITWOLF /6a/. Mit dem gleichen Beweisverfahren zeigt man leicht, daß die hier benutzten Operatoren v_{E+C} ebenfalls invariant gegen die Raumgruppe sind, wenn sie z.B. nur von Potenzen der Dichte $\varrho(\vec{r})$ abhängen. Für allgemeine Operatoren v_{E+C} ist die Invarianz gegen die Raumgruppe bisher nicht untersucht worden. Wir werden aber davon ausgehen, daß die Eigenzustände von (13) Bloch-Zustände sind, die wir mit den Quasi-Elektronen des

SOMMERFELD'schen Modells (5) besetzen. Die Fermi-Energien der einfachen Metalle sind größer als $18 \cdot 10^3 \text{K}$ (für Natrium ist $E_F = 37 \cdot 10^3 \text{K}$), deshalb nehmen wir an, daß das System der Leitungselektronen bis zum Schmelzpunkt in der Nähe seines Grundzustandes bleibt. Da sich dann auch die Gesamt-Dichteverteilung nicht wesentlich ändert, bleiben die dichteabhängigen Operatoren ungefähr konstant, und wir können in Übereinstimmung mit (5) Anregungen des Gesamtsystems als Summe aus Einteilchen-Anregungen interpretieren.

Das Kristall-Potential $W_{\text{KR}}^{\text{EL}}$ wird in allen Methoden der Bandstruktur-Berechnung in der sphärischen bzw. in der MT-Näherung benutzt, in denen es die Summe lokaler, sphärisch-symmetrischer Potentiale ist. Zentrum jedes lokalen Potentials ist ein Gitterion, dessen Schwerpunktskoordinate $\vec{R}_{\lambda\mu}$ die räumliche Lage des lokalen Potentials festlegt.

(14a) Im Core-Bereich bewegt sich jedes Elektron im wesentlichen unter dem Einfluß des lokalen Kern-Potentials und der lokalen Elektron-Elektron-Wechselwirkung. Die energetisch tiefsten Einteilchen-Zustände der HFA für den lokalen Hamiltonoperator sind gebundene Zustände und von den Core-Elektronen besetzt. Das restliche Spektrum ist kontinuierlich und hat freie Einteilchen-Zustände. Die Radialwellenfunktion dieses sphärisch-symmetrischen Problems enthält den Eigenwert E als Parameter.

$$H_{\text{LOKAL}} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{Ze_o^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\lambda\mu}|} + e_o^2 \sum_{j \neq i} \int \frac{|\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d^3r' + e_o \cdot \varphi_{E+C}$$

Einteilchen-Hamiltonoperator vom Hartree-Fock-Typ

$$H_{\text{LOKAL}} R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi) = E \cdot R_{El}(r) Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$$

(14b) Jeder Einteilchen-Zustand der Leitungselektronen hat im Core-Bereich eine hohe Übereinstimmungs-Wahrscheinlichkeit mit einem Zustand des kontinuierlichen Spektrums. Da die HFA-Einteilchen-Zustände des gesamten Spektrums paarweise orthogonal sind, müssen die Zustände der Leitungselektronen orthogonal zu allen Zuständen der Core-Elektronen sein.

Diese Aussage ist nicht trivial, denn die Einteilchen-Zustände zur Beschreibung von Vielteilchen-Problemen sind nicht notwendig orthogonal, sie sind es z.B. beim Hartree-Verfahren nicht. So stützt sich das Orthogonalisierungs-Theorem (14b) auf die Anwendbarkeit der HFA auf das lokale Elektronen-Problem. In der Praxis ist dieses Theorem außerordentlich erfolgreich und verhilft zu klaren physikalischen Einsichten (15a-c):

Enthält der Core eine abgeschlossene l-Schale, so muß der Radialanteil eines im Core-Bereich l-artigen Leitungselektronen-Zustandes wegen der geforderten Orthogonalität Nullstellen haben. Im allgemeinen ist im Core-Volumen innerhalb der l-Schale auch noch seine Amplitude herabgesetzt, so daß sich aus beiden Gründen ein kleinerer Erwartungswert des Kristall-Potentials ergibt als bei der Abwesenheit von l-Elektronen im Core. In diesem Fall sichert bereits der Winkelanteil $Y_{lm}(\vartheta, \varphi)$ die Orthogonalität zu den Core-Zuständen, und der Erwartungswert des Kristall-Potentials ist größer. Das bedeutet in ein physikalisches Bild übersetzt, daß eine abgeschlossene l-Schale im Core das Kern-Potential gegen im Core-Bereich l-artige Leitungselektronen abschirmt, sie durch die abstoßende Hartreesche Coulomb-Wechselwirkung nach außen abdrängt und damit kleinere potentielle Energien dieser Leitungselektronen verursacht. Diesem Effekt wirkt die Austausch-Wechselwirkung entgegen. Man versteht in diesem Bild, daß Aluminium im Gegensatz zu Bor ein Metall ist, aber auch, daß Chlor in Übereinstimmung mit Fluor ein Nichtmetall ist.

(15a) In einfachen Metallen sind die Leitungselektronen im Core-Bereich im wesentlichen sp-artig und werden von den abgeschlossenen s- und p-Schalen des Cores abgeschirmt. Daraus folgt die für einfache Metalle typische schwache energetische Bindung der Leitungselektronen durch das Kristall-Potential an das Gitter.

Der sp-Charakter der Leitungselektronen-Zustände ist ein Ergebnis der Bandstruktur-Berechnungen. (15a) enthält die Ursachen für den Erfolg der RPA und des SOMMERFELDSchen Modells.

(15b) Ebene Wellen sind eine orthogonale Basis für den gesamten Hilbert-Raum der Einteilchen-Zustände. Das Problem der Leitungselektronen ist aber nur auf dem Unterraum $\mathcal{H}_{\text{ORTHO}}^{\text{CORE}}$ der zu den Core-Zuständen orthogonalen Zustände erklärt. Die Entwicklung eines Leitungselektronen-Zustandes nach ebenen Wellen kann deshalb (auch in Teilvolumina der Probe) niemals eindeutig sein, denn im Unterraum $\mathcal{H}_{\text{ORTHO}}^{\text{CORE}}$ ist das System ebener Wellen linear abhängig.

(15c) Die Darstellung eines Leitungselektronen-Zustandes durch ebene Wellen ist unzweckmäßig, weil die Summation über mindestens $4 \cdot 10^5$ Vektoren des reziproken Gitters durchgeführt werden muß.

$$\varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}} a(\vec{k} + \vec{g}) \exp i(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \vec{r}$$

Z.B. beträgt für Natrium der effektive Radius der 1s-Schale etwa $R = 2a_0/Z = 4.8 \cdot 10^{-10}$ cm. Um zu den 2s-Zuständen aller (!) Cores orthogonal zu sein, muß die Entwicklung mindestens bis zu ebenen Wellen durchgeführt werden, deren Wellenlänge gleich dem effektiven Radius ist. Die Gitterkonstante von Natrium ist $a = 4.28 \cdot 10^{-8}$ cm, dann enthält eine Kugel im reziproken Gitter mit dem Radius $K = \frac{2\pi}{R}$ etwa $(a/R)^3 / 2 \approx 4 \cdot 10^5$ Gitterpunkte.

Wir fassen noch einige qualitative Ergebnisse für die Dichteverteilung der Leitungselektronen zusammen.

- (16) Die mittlere Gesamtdichte der Leitungselektronen ist als Folge des Orthogonalisierungs-Theorems im Core-Bereich kleiner als im Bereich zwischen den Cores.
- (17) Das anziehende, lokale Kristallpotential führt im Zusammenwirken mit der Korrelation der Leitungselektronen zu einer Erhöhung der Elektronendichte im Core-Bereich, die nach außen hin oszillierend abfällt.

Der Abschirmungseffekt (17) mit den charakteristischen, stark gedämpften Oszillationen der Elektronendichte wurde von LANGER und VOSKO /25/ für in ein freies Elektronengas eingebettete Ladungen berechnet; vergleiche auch die Diskussion der Abschirmung in /32/.⁺) Ein fast analoger Abschirm-Effekt für die elektrostatische Wechselwirkung unter den Elektronen selbst ist von der RPA her bekannt, siehe RAIMES /19/.

Angesichts typischer Elektronendichten in Metallen von $\approx 10^{22}$ Elektronen/cm³, also ebensovielen besetzten Zuständen, ist ein selbstkonsistentes Verfahren zur Lösung von (13) praktisch nicht durchführbar. Deshalb wird das Einteilchen-Problem nur für eine spezielle Punktmenge der Brillouin-Zone gelöst, zwischen deren Punkten eine universelle Dichtefunktion interpoliert wird. Die wichtigsten Methoden der Bandstrukturberechnung sind die OPW-, APW- und KKR-Methode, die alle im Ortsraum arbeiten, sowie die auf dem Konzept der Pseudopotentiale beruhenden Methoden. Sie sind ausführlich beschrieben in den Methods of Computational Physics /26/. Zur APW-Methode gibt es einen Übersichtsartikel von DIMMOCK /27/, und das Konzept der Pseudopotentiale ist umfangreich im Band 24 der Solid State Physics /28/ sowie bei HARRISON /29/ dargestellt. Wir diskutieren diese Methoden später nur bezüglich ihrer Bedeutung zur Bestimmung der indirekten Wechselwirkung. Die Beschreibung der elektronischen Struktur einfacher Metalle schließen wir damit ab und wenden uns der Analyse der indirekten Wechselwirkung zu.

⁺) Für neuere Rechnungen siehe /65b/, /73b/.

Wir erklären zuerst die Auswahl des Systems der Gitterionen. Dazu betrachten wir einen Kern und die um ihn lokalisierten Core-Elektronen. Die Superposition der Potentiale aller anderen Kerne und Elektronen erzeugt im Bereich des Cores eine Potentialsenke für den Kern und die Core-Elektronen, deren Feldstärke aber verglichen mit derjenigen der Coulomb-Wechselwirkung innerhalb des Systems aus Kern und Core-Elektronen nur eine schwache Störung darstellt. Diese Vorstellung über die Bindungsverhältnisse paßt zu dem in (4) für die Core-Elektronen entwickelten Modell, welches wir um einige zusätzliche Annahmen erweitern.

(18a) Modell der kleinen Cores: Die Überlappung der Zustände benachbarter Cores ist vernachlässigbar klein, entsprechend ist der Beitrag der Austausch- und Korrelationsenergie der Core-Core-Wechselwirkung zur Bindungsenergie des Kristalls vernachlässigbar.

Die Gültigkeit der Annahme (18a) ist die Bedingung dafür, daß ein Metall einfach genannt wird. Für Natrium hat VOSKO /30/ abgeschätzt, daß das Modell der kleinen Cores richtig ist, bei den Übergangsmetallen ist es dagegen wegen der ausgedehnten d-Zustände sicher nicht richtig. Lithium wird diskutiert in /76/.

(18b) Modell der starren Ionen: Kern und Core-Elektronen verhalten sich wegen ihrer starken Kopplung wie ein starrer Körper. Das Hartreesche Coulomb-Potential der Core-Elektronen und das Potential w_{E+C} ihrer Austausch- und Korrelationsenergie mit den Leitungselektronen sind von der räumlichen Konfiguration aller anderen Kerne und Cores unabhängig.

HANKE und BILZ /31/ haben für die Gitterschwingungen einiger Metalle eine Schalenmodell-Rechnung durchgeführt. Die Anpassung an die experimentellen Ergebnisse lieferte für das Verhältnis der Kraftkonstanten Schale-Schale zu Schale-Kern bei einfachen Metallen etwa 10^{-2} , dagegen bei den Übergangsmetallen 0.12 bis 0.3. Wir sehen darin einen Hinweis auf die Gültigkeit des Modells starrer Ionen bei den einfachen Metallen.

Aus dem Studium der elektronischen Struktur und aus den in den Modellen (15a), (18) enthaltenen Aussagen über die Bindungsverhältnisse im Core-Bereich ergibt sich für uns eine übersichtliche Trennung des Gesamtsystems aus Kernen und Elektronen in zwei Untersysteme, den Leitungselektronen und den Gitterionen aus den Kernen und ihren Core-Elektronen. Diese Systeme haben ein unterschiedliches dynamisches Verhalten, und ihren Zusammenhang beschreiben wir in einer adiabatischen Approximation.

- (19a) Kerne und Core-Elektronen stellen in einer adiabatischen Näherung für die Leitungselektronen das System der Gitterionen dar. Das Potential eines Gitterions bezüglich der Ion-Ion-Wechselwirkung hat die Gestalt

$$U(\vec{R} - \vec{R}_{\lambda\mu}) = -\frac{Z_{\mu} e_0}{|\vec{R} - \vec{R}_{\lambda\mu}|} + e_0 \int \frac{\rho^{HF}(\vec{r}' - \vec{R}_{\lambda\mu})}{|\vec{R} - \vec{r}' + \vec{R}_{\lambda\mu}|} d^3r',$$

das ist die Summe aus dem Potential des Kerns und dem Potential seiner Core-Elektronen.

- (19b) Die Leitungselektronen bewegen sich im Kristallpotential w_{KR}^{EL} der Gitterionen, siehe (7), zu dem ein einzelnes Gitterion den folgenden Beitrag leistet:

$$w_{KR}^{EL}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}) = -\frac{Z_{\mu} e_0}{|\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}|} + e_0 \int \frac{\rho^{HF}(\vec{r}' - \vec{R}_{\lambda\mu})}{|\vec{r} - \vec{r}' + \vec{R}_{\lambda\mu}|} d^3r' + e_0 w_{E+C}.$$

Dieses Potential der Ion-Elektron-Wechselwirkung stimmt bis auf das Potential w_{E+C} der Austausch- und Korrelationsenergie zwischen Core- und Leitungselektronen mit dem Potential der Ion-Ion-Wechselwirkung überein.

Bestimmte elementare Anregungen des Metalls bei der inelastischen Streuung von langsamen Neutronen oder Laserstrahlung im Bereich von 1...100meV beschreiben wir mit diesem Modell als Anregung des Systems der Gitterionen. Anregungen der Core-Elektronen liegen im Bereich $> E_F \gtrsim 1.5$ eV, Anregungen des Kerns (Kernspinreso-

nanz, Kernquadrupolresonanz) dagegen im Energiebereich $< 5 \mu\text{eV}$. Wir gehen auf die Interpretation von Streuexperimenten in Kap. 5. näher ein.

Die Merkmale der indirekten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen (siehe 3.1. (5c), (5d)) studieren wir am Energieausdruck (12) für die Gesamtenergie des Systems der Leitungselektronen. Dabei unterscheiden wir gemäß der in 3.1. (6) erklärten statischen Näherung für einen beliebigen Energieanteil zwischen dem (20a) statischen Beitrag zur Energie, das ist der Energieanteil für ein Gitter in seiner Ruhelage, und dem (20b) dynamischen Beitrag zur Energie, das ist die Differenz zwischen dem aktuellen und dem statischen Energieanteil.

Der Energieausdruck (12) beruht auf der Annahme (7), mit der wir in der Diskussion der elektronischen Struktur das Modell (16) der Gitterionen vorweggenommen haben, und auf dem Hamiltonoperator (8) der Leitungselektronen. Nach den zu den experimentellen Ergebnissen entwickelten Modellvorstellungen (14), (15), (16) über die Bindungsverhältnisse in einfachen Metallen ist dieser physikalische Ansatz korrekt. Sein Näherungsgrad kann durch Berücksichtigung relativistischer Effekte, der Spin-Bahn-Kopplung, einer kleinen Überlappung benachbarter Cores oder nichtsphärischer Beiträge zum Potential eines Gitterions verbessert werden. Die Diskussion der Korrelation der Leitungselektronen hat gezeigt, daß auch hier gut begründete theoretische Ansätze existieren. Um den Energieausdruck (12) für die Gesamtenergie des Systems der Leitungselektronen auszuwerten, nehmen die Methoden der Bandstruktur-Berechnung für das Gitter die statische Näherung an. Einer Auswertung dieses Energieausdrucks für eine allgemeine Gitterkonfiguration stellen sich erhebliche Schwierigkeiten entgegen. Die Ursachen dieser Schwierigkeiten liegen nicht im Kristall-Potential $w_{\text{KR}}^{\text{EL}}(x, X)$, das eine einfache analytische Funktion der Gitterkoordinaten ist, sondern in der komplexen Abhängigkeit der Einteilchen-Zustände von den Gitterkoordinaten. Die Summation bzw. Integration in (12) über alle besetzten Leitungselektronen-Zustände führt dann zu einer nicht-analytischen Funktion der Gitterkoordinaten, die sich nur noch numerisch auswerten läßt.

Alle Methoden benutzen bestimmte Eigenzustände des lokalen Hamiltonoperators (14a). Das lokale Kristall-Potential hängt aber von allen Gitterkoordinaten ab.

$$W_{\text{LOKAL}}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}^0) = w_{\text{KR}}^{\text{EL}}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}^0) + \Delta w$$

$$\Delta w = \sum_{\lambda'\mu' \neq \lambda\mu} w_{\text{KR}}^{\text{EL}}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}^0 + \vec{R}_{\lambda\mu}^0 - \vec{R}_{\lambda'\mu'}^0)$$

Der Beitrag Δw , der aus der Superposition der Potentiale aller anderen Gitterionen hervorgeht, fluktuiert durch die Bewegung des Gitters, und damit werden die Eigenzustände des lokalen Hamiltonoperators Funktionen der Gitterkoordinaten.

(21a) Für die Zustände der Core-Elektronen sind die Fluktuationen des lokalen Potentials ohne Bedeutung, vgl. die Diskussion zu (18), weil die Energie der Fluktuationen klein gegen den Energieabstand der Core-Elektronen zu unbesetzten Zuständen im Leitungsband ist. Zu beachten ist aber, daß die Core-Shift um ihren Wert für die statische Näherung des Gitters fluktuiert.

(21b) Die Zustände der Leitungselektronen sind durch den fluktuierenden Anteil des lokalen Potentials im Bereich eines Cores Funktionen der aktuellen Gitterkoordinaten.

Da die Kontinuums-Zustände des lokalen Hamiltonoperators bei der KKR- und bei der APW-Methode in den Matrixelementen nur in der Gestalt logarithmischer Ableitungen am Rand des Cores erscheinen, wiegt diese Abhängigkeit nicht schwer. - Alle Methoden konstruieren die Zustände der Leitungselektronen als Linearkombination vorausberechneter Funktionen $\psi_{\text{E}}(\vec{r})$

$$(22a) \quad \varphi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{g}}^{g_{\text{MAX}}} a_{\text{E}}(\vec{k} + \vec{g}) \cdot \psi_{\text{E}, \vec{k} + \vec{g}}(\vec{r})$$

Summation über alle Vektoren $\vec{g}$ des reziproken Gitters bis zu einem Betrag $\leq g_{\text{MAX}}$.

und berechnen die Entwicklungskoeffizienten $a_E(\vec{k}+\vec{g})$ als Lösungen eines Systems homogener linearer Gleichungen.

$$(22b) \quad \sum_{\vec{g}'} A(E)_{\vec{k}+\vec{g}, \vec{k}+\vec{g}'} \cdot a_E(\vec{k}+\vec{g}') = 0$$

$$\text{Det}(A(E)) = 0$$

Dieses Gleichungssystem ist die notwendige Bedingung, daß der Erwartungswert der Energie für einen Zustand der Gestalt (22a) ein Minimum annimmt. Für eine nicht-triviale Lösung muß die Determinante des Systems Null sein, das ist eine Gleichung zur Bestimmung des Erwartungswertes E der Energie eines Einteilchen-Zustandes (22a).

KKR- und APW-Methode benutzen im Core-Bereich Kontinuums-Zustände des lokalen Hamiltonoperators (13) als Entwicklungszustände $\psi_E(\vec{r})$. Um diese Funktionen zu berechnen, muß eine Energie E vorgegeben werden, und dieser Wert muß in einem selbstkonsistenten Verfahren so bestimmt werden, daß er mit der Lösung der Säkulargleichung $\text{Det}(A(E)) = 0$ zusammenfällt.

Die KKR-Methode löst das Einteilchen-Problem (13) mit einer Green-schen Funktion, diese Technik läßt sich als ein selbstkonsistenter Multistreuprozeß des Leitungselektrons an den Cores interpretieren, und gewinnt auf diesem Wege die Matrix $A(E)$. Die Matrixelemente sind bereits in der statischen Näherung nicht-analytische Funktionen der Gitterkoordinaten (siehe /26c/, "Strukturkonstanten" der KKR-Methode).

In der APW-Methode sind die Entwicklungszustände $\psi_E(\vec{r})$ Linearkombinationen von Kontinuumszuständen des lokalen Hamiltonoperators, die am Rand des Cores stetig an eine ebene Welle angeschlossen werden (siehe /26a/).

$$(23a) \quad \psi_{E, \vec{k}+\vec{g}}^{APW}(\vec{r}) = \exp(i(\vec{k}+\vec{g}) \cdot \vec{R}_{\lambda\mu}) \sum_{\ell, m} \beta_{\ell m} R_{\ell\ell}(r') Y_{\ell m}(\chi, \varphi')$$

$$\vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}$$

Die Koeffizienten β_{Elm} sind durch die Stetigkeitsbedingung eindeutig bestimmt.

Die OPW-Methode geht von ebenen Wellen aus, von denen die Projektion auf die Core-Zustände abgezogen wurde.

$$(23b) \quad \psi_{E, \vec{k}+\vec{g}}^{OPW}(\vec{r}) = \exp i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r} - \sum_{\substack{\lambda\mu \\ n\ell m}} \chi_{n\ell m}(\vec{r}') \cdot \exp i(\vec{k}+\vec{g})\vec{R}_{\lambda\mu} \\ \vec{r}' = \vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu} \cdot \int \exp i(\vec{k}+\vec{g})\vec{r}' \chi_{n\ell m}(\vec{r}') d^3r'$$

Die Matrix $A(E)$ ist für die APW- und für die OPW-Methode die Matrix $(H-E)$ bezgl. der $\psi_{E, \vec{k}+\vec{g}}$ -Funktionen. Man erkennt aus (23) unmittelbar, daß die Matrixelemente von $(H-E)$ Funktionen der Gitterkoordinaten sind in der Gestalt

$$(24) \quad A(E)_{\vec{g}, \vec{g}'} = C_{E, \vec{k}, \vec{g}, \vec{g}'}^{(1)} + \left(\sum_{\lambda\mu} \exp i(\vec{g}-\vec{g}')\vec{R}_{\lambda\mu} \right) \cdot C_{E, \vec{k}, \vec{g}, \vec{g}'}^{(2)}.$$

Die Abhängigkeit der Matrixelemente von den aktuellen Gitterkoordinaten ist einfach, aber man erkennt an der allgemeinen Lösung des homogenen linearen Gleichungssystems, daß die Entwicklungskoeffizienten $a_{\vec{k}+\vec{g}}$ in sehr komplexer Form von den aktuellen Gitterkoordinaten abhängen.

Auch die Methode der Pseudopotentiale liefert keine einfachen Entwicklungskoeffizienten. Die Entwicklungs-Pseudozustände $\psi_{E, \vec{k}+\vec{g}}(\vec{r})$ sind hier ebene Wellen, aber die Abhängigkeit der Pseudopotentiale von den aktuellen Gitterkoordinaten führt zu Matrixelementen von $H_{PSEUDO} - E$, die nie eine einfachere Struktur haben als (24). Das optimierte Pseudopotential (siehe HARRISON /29a/) führt zwar zu einem rasch konvergierenden Verfahren, die Zahl der Entwicklungskoeffizienten $a_{E, \vec{k}+\vec{g}}$ ist klein, hängt aber in sehr komplexer Weise von den aktuellen Gitterkoordinaten ab.

Die Lösung unseres Problems, die Darstellung der Gesamtenergie der Leitungselektronen als Funktion der Gitterkoordinaten, ist auf dem Weg der Bestimmung des Gesamtzustandes der Leitungselektronen für eine nicht-statische Gitterkonfiguration nicht in überschaubarer Weise möglich. Ein anderer Weg geht vom Hamiltonoperator (8) des Systems der Leitungselektronen aus und benutzt das Ergebnis, daß der Gesamtzustand des Systems als einfaches Produkt aus Einteilchen-Zuständen des Hamiltonoperators (13) geschrieben werden kann.

$$(25) \quad E = \int \tilde{\varphi}_0^*(x, X) H^{EL} \tilde{\varphi}_0(x, X) dx$$

$$\tilde{\varphi}_0(x, X) = \prod_{k \leq k_F} \varphi_k(\vec{r}, X)$$

$\vec{k}_F$ -Fermi-Wellenzahlvektor

$\vec{k}$ - Vektor aus dem ausgedehnten Brillouin-Zonenschema

Da die Gitterionen lokalisiert sind, kann der Energieausdruck (25) um die Ruhelage entwickelt werden.

$$(26) \quad E(\dots, \vec{R}_{\lambda\mu}^0 + \vec{u}_{\lambda\mu}, \dots) = E(\dots, \vec{R}_{\lambda\mu}^0, \dots) +$$

$$\sum_{\lambda\mu\alpha} \frac{\partial E}{\partial R_{\lambda\mu\alpha}} u_{\lambda\mu\alpha} + \frac{1}{2!} \sum_{\lambda\mu\alpha} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} u_{\lambda\mu\alpha} u_{\lambda'\mu'\alpha'} + \dots$$

Das Glied nullter Ordnung ist der statische Energiebeitrag. Er ist für die Berechnung der Bindungsenergie des Festkörpers wichtig. Vom Glied erster Ordnung wird aus Stabilitätsgründen angenommen, daß seine Summe mit dem entsprechenden Entwicklungsglied erster Ordnung der direkten Wechselwirkung Null ist.

(27a) Die Gesamtenergie der Leitungselektronen wird um die Ruhelage des Gitters in eine Taylor-Reihe entwickelt. Der dynamische Energiebeitrag der indirekten Wechselwirkung besteht genau aus der Summe aller Entwicklungsglieder von der zweiten Ordnung an.

(27b) Im Entwicklungsglied n-ter Ordnung treten zum ersten Mal die Auslenkungen $\vec{u}_{\lambda\mu}$ von n verschiedenen Gitterionen auf. Die indirekte Wechselwirkung enthält also vom Glied n-ter Ordnung an allgemeine n-Teilchen-Wechselwirkungen.^{+))}

Zur weiteren Diskussion berechnen wir den dynamischen Beitrag der indirekten Wechselwirkung in der harmonischen Näherung, das ist die Summe der Entwicklungsglieder zweiter Ordnung.

(28a)

$$U_{IND}^{(H)}(X) = \frac{1}{2!} \sum_{\substack{\lambda\mu\alpha \\ \lambda'\mu'\alpha'}} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} u_{\lambda\mu\alpha} u_{\lambda'\mu'\alpha'}$$

Die Rechnung ist im Anhang II beschrieben, wir notieren hier nur das Ergebnis für eine allgemeine zweite Ableitung.

(28b)

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} &= \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}} \langle \varphi_{\vec{k}}^+ | \frac{\partial^2 W_{KR}^{EL}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} | \varphi_{\vec{k}} \rangle \\ &+ \sum_{\vec{k}} \sum_{\vec{k}' \neq \vec{k}} \frac{\langle \varphi_{\vec{k}}^+ | \frac{\partial W_{KR}^{EL}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha}} | \varphi_{\vec{k}'} \rangle \langle \varphi_{\vec{k}'}^+ | \frac{\partial W_{TOT}}{\partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} | \varphi_{\vec{k}} \rangle}{E_{\vec{k}} - E_{\vec{k}'}} \end{aligned}$$

V_H - Hartreesches Coulomb-Potential der Leitungselektronen
 V_{E+C} - Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen den Leitungselektronen

^{+))}
 siehe auch (34b)

W_{KR}^{EL} ist das Kristall-Potential aus (7).

W_{TOT} ist das totale Potential, in dem sich die Leitungselektronen bewegen. $W_{TOT} = W_{KR}^{EL} + V_H + V_{E+C}$.

Summiert wird über alle besetzten Einteilchen-Zustände $\varphi_{\vec{k}}$ und über alle möglichen Einteilchen-Zustände $\varphi_{\vec{k}}$.

Aus diesem Ergebnis folgt unmittelbar:

(29a) Die indirekte Wechselwirkung zwischen den Gitterionen hängt sowohl vom Kristallpotential W_{KR}^{EL} als auch vom totalen Potential W_{TOT} ab, in dem sich die Leitungselektronen bewegen.

(29b) Die Abhängigkeit der indirekten Wechselwirkung vom totalen Potential der Leitungselektronen bedeutet, daß die Korrelation der Leitungselektronen (im allgemeinen Sinne) in die indirekte Wechselwirkung eingeht.

Die Aussage (29b) ist von fundamentaler Bedeutung, weil die indirekte Wechselwirkung in der harmonischen Näherung dadurch zu einem Test für jede Theorie der Korrelation der Elektronen wird. Die in (28b) auftretenden Matrixelemente werden in der Literatur unter folgenden Bezeichnungen diskutiert:

(30) $\langle \varphi_{\vec{k}} | \frac{\partial W_{TOT}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha}} | \varphi_{\vec{k}} \rangle$ - Matrixelement der abgeschirmten Elektron-Phonon-Wechselwirkung,

$\langle \varphi_{\vec{k}} | \frac{\partial W_{KR}^{EL}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha}} | \varphi_{\vec{k}} \rangle$ - Matrixelement der nackten Elektron-Phonon-Wechselwirkung.

Entsprechend (30) sprechen wir auch vom nackten Potential, das ist W_{KR}^{EL} , und vom abgeschirmten Potential, das ist W_{TOT} .

VOSKO et al. /32/ haben in einer Pionierarbeit auf dem Gebiet der Elektron-Ion-Wechselwirkung in Metallen die Matrixelemente (30) und die indirekte Wechselwirkung mit der OPW-Methode studiert. Die Einelektronen-Zustände wurden mit einer einzigen OPW-Funktion (siehe (23b)) approximiert. Die Autoren berechneten mit ihren Resultaten die Phononendispersion in Na, Al und Pb und konnten wichtige Ergebnisse über die Bedeutung der indirekten Wechselwirkung für die Gitterdynamik ableiten, siehe Kap. 3.4.

Eine detaillierte Diskussion der Elektron-Phonon-Matrixelemente (30) und der indirekten Wechselwirkung auf der Grundlage unserer Aussagen (25)-(30) wurde von SINHA /33/ mit der APW-Methode durchgeführt. Obwohl diese Methode unmittelbar zu physikalischen Einsichten verhilft, ist sie zum Studium der indirekten Wechselwirkung nicht weiter benutzt worden.

In allen praktischen Fällen wird die indirekte Wechselwirkung mit der Methode der Pseudopotentiale berechnet. Wegen der übertragenden Bedeutung dieser Methode skizzieren wir den Zusammenhang ihrer Ergebnisse mit den bisher abgeleiteten Aussagen über die indirekte Wechselwirkung.

(31) Zum Konzept der Pseudopotentiale: Das Einteilchen-Problem (13), das im Hilbert-Raum $\mathcal{H}_{\text{ORTHO}}^{\text{CORE}}$ der zu den Core-Zuständen orthogonalen Zustände erklärt ist, wird durch eine Transformation in einen Hamiltonoperator H_{PS} überführt, der

(31a) auf dem gesamten Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ der Elektronen-Zustände definiert ist,

(31b) genau die gleichen Eigenwerte hat wie der ursprüngliche Hamiltonoperator aus (13) und

(31c) dessen Matrix in der Basis ebener Wellen Quasi-Diagonalgestalt hat.

Diese Transformation ist wegen der Erweiterung des Definitionsbereiches von $\mathcal{H}_{\text{ORTHO}}^{\text{CORE}}$ auf den gesamten Hilbert-Raum $\mathcal{H}$ nicht eindeutig, vergl. (15b). Der transformierte Hamiltonoperator H_{PS} enthält ein nacktes Pseudopotential W_{PS} , das aus dem Kristallpotential $W_{\text{KR}}^{\text{EL}}$ und einem nichtlokalen Operator W_{ORTHO} besteht.

$$\begin{aligned}
 (31d) \quad & (H_{\text{PS}} - E) \psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}(\vec{r}) = 0 \\
 & = (T^{\text{EL}} + W_{\text{PS}} + V_{\text{H}} + V_{\text{E+C}} - E) \psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}(\vec{r}) \\
 W_{\text{PS}} & = W_{\text{KR}}^{\text{EL}} + W_{\text{ORTHO}}
 \end{aligned}$$

Der Operator W_{ORTHO} beschreibt die Wirkungen der speziellen Dichteverteilung der Leitungselektronen im Core-Bereich, die eine Folge des Orthogonalisierungstheorems ist (siehe (14)-(16)). So ergibt sich die schwache Bindung der Leitungselektronen an das Gitter in der Methode der Pseudopotentiale aus der weitgehenden Kompensation der Matrixelemente von $W_{\text{KR}}^{\text{EL}}$ und W_{ORTHO} in der Basis der Pseudozustände $\psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}$ zu Null ("Cancellation-Theorem", siehe /28a1/).

(31e) Der wahre Einteilchen-Zustand $\varphi_{\vec{r}}(\vec{r})$ ist mit dem Pseudozustand $\psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}(\vec{r})$ durch den Projektionsoperator P auf die Core-Zustände verbunden.

$$\varphi_{\vec{r}}(\vec{r}) = (1 - P) \psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}(\vec{r})$$

In der Methode der Pseudopotentiale hat man aber nicht nur den Unterschied zwischen dem wahren Zustand $\varphi_{\vec{r}}$ und dem Pseudozustand $\psi_{\vec{r}}^{\text{PS}}$ zu beachten, sondern auch, daß die Erwartungswerte einzelner Operatoren bezüglich der Pseudozustände nicht mehr mit den tatsächlichen, physikalischen Erwartungswerten übereinstimmen. Das optimierte Pseudopotential ist z.B. gerade so konstruiert, daß der Pseudo-Erwartungswert der kinetischen Energie für den entsprechenden optimierten Pseudozustand ein Minimum annimmt.

$$\langle \psi_{\vec{R}}^{PS} | T^{EL} | \psi_{\vec{R}}^{PS} \rangle = \text{Minimum genau dann,}$$

$$\text{wenn } \psi_{\vec{R}}^{PS} = \psi_{\vec{R}}^{OPT} \text{ mit}$$

$$(T^{EL} + W_{PS}^{OPT} + V_H + V_{E+G} - E) \psi_{\vec{R}}^{OPT} = 0.$$

In der Praxis werden neben denjenigen Pseudopotentialen, die man aus einer exakten Transformation von (13) gewinnt ("First-Principles-Potentials"), in der Mehrzahl Modellpotentiale benutzt. Für eine Übersicht über die benutzten Pseudopotentiale verweisen wir auf ZIMAN /34/ und HEINE /28a2/.

Zur Berechnung der indirekten Wechselwirkung sind von den First-Principles-Potentialen bisher nur das OPW-Pseudopotential und das Optimierte Pseudopotential benutzt worden (zur Definition dieser Potentiale siehe /34/, /29a/). Beiden Potentialen ist gemeinsam, daß sie von den Core-Energien E_{α} abhängen. Die Core-Zustände dagegen treten schon im Kristall-Potential W_{KR}^{EL} auf, siehe (7), und sind für alle Methoden der Bandstrukturberechnung wichtig.

Den oben genannten Nachteilen der Methode der Pseudopotentiale, die Abhängigkeit von den Core-Energien und die nicht-physikalische Bedeutung bestimmter Erwartungswerte, stehen zwei große Vorteile gegenüber, welche die Methode der Pseudopotentiale bei Problemen der Bindungsenergie, der Kristallstruktur oder der indirekten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen allen anderen Methoden überlegen machen:

- der unmittelbare Zugang zur Fouriertransformation, welche viele Rechnungen vereinfacht oder in überschaubarer Form erst möglich macht, und
- die Anwendbarkeit der Störungsrechnung zur Bestimmung der Einteilchen-Energien aufgrund der Eigenschaft (31c).

Die Gesamtenergie der Leitungselektronen als Funktion der aktuellen Gitterkoordinaten wird hier nicht auf dem Weg der Bestimmung des Gesamtzustandes berechnet, das Scheitern dieses Vorgehens haben wir in (22)-(24) gezeigt, sondern wird durch eine störungstheoretische Entwicklung in eine Reihe bestimmt. Parameter dieser Entwicklung ist der Quotient aus Elektron-Phonon-Matrixelement (Umklapp-Streuamplitude) und Fermienergie, siehe BROVMAN und KAGAN /2/.

(32)

$$E^{\text{EL}} = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots$$

$$E^{(n)} \sim \left(\frac{\langle \vec{k} + \vec{g} | w_{ps} | \vec{k} \rangle}{E_F} \right)^{n-1} = \xi^{n-1}, \quad n \geq 2$$

E_F - Fermienergie

$\vec{g}$ - Vektor des reziproken Gitters

Für das Studium der indirekten Wechselwirkung (nicht notwendig für Bandstrukturberechnungen) ist die Annahme von großer Bedeutung, daß sich das nackte ebenso wie das abgeschirmte Pseudopotential w_{ps} in eine Summe aus Potentialbeiträgen der einzelnen Gitterionen zerlegen lassen:

$$(33a) \quad w_{ps} = \sum_{\lambda\mu} w_{ps}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu})$$

Nimmt man für das Kristall-Potential w_{KR}^{EL} die sphärische Näherung an, so ist (33a) für das nackte OPW-Pseudopotential sogar exakt richtig. - Die wichtigen Elektron-Phonon-Matrixelemente (30) mit dem Pseudopotential anstelle des physikalischen Potentials lassen sich dann in Faktoren zerlegen:

$$(33b) \quad \langle \vec{k} + \vec{q} | W_{PS} | \vec{k} \rangle = \langle \vec{k} + \vec{q} | w_{PS} | \vec{k} \rangle \cdot \sum_{\lambda\mu} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\lambda\mu}$$

$$N \cdot M_B \langle \vec{k} + \vec{q} | w_{PS} | \vec{k} \rangle \quad \text{Formfaktor}$$

$$\frac{1}{N \cdot M_B} \sum_{\lambda\mu} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\lambda\mu} = S(\vec{q}) \quad \text{Strukturfaktor} .$$

Die aktuellen Gitterkoordinaten treten nur im Stukturfaktor $S(\vec{q})$ auf. Der n-te Summand der Entwicklung der Gesamtenergie der Leitungselektronen (32) hat dann die allgemeine Gestalt (BROVMAN und KAGAN /2/):

$$(33c) \quad E^{(n)} = \sum_{\vec{q}_1 \dots \vec{q}_n} S(\vec{q}_1) \cdot \dots \cdot S(\vec{q}_n) \cdot F^{(n)}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_n) .$$

Entwickelt man die Strukturfaktoren nach Auslenkungen der Gitterionen um die Ruhelage des Gitters

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N \cdot M_B} \sum_{\lambda\mu} \exp i \vec{q} \cdot \vec{R}_{\lambda\mu} \left(1 + i \vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu} + \frac{i^2}{2!} (\vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu})^2 + \dots \right) ,$$

so läßt sich der Term $E^{(n)}$ nach Potenzen der Auslenkungen $\vec{u}_{\lambda\mu}$ entwickeln. Jedes Entwicklungsglied enthält aber, da genau n Strukturfaktoren auftreten, die Auslenkungen von höchstens n verschiedenen Gitterionen. Ordnen wir nun die gesamte Reihe (32) der Darstellung der Gesamtenergie der Leitungselektronen nach Potenzen der Auslenkungen $\vec{u}_{\lambda\mu}$ um, so folgt:

$$(34) \quad E^{EL} = A^{(0)} + A^{(1)} + A^{(2)} + \dots$$

$$A^{(n)} = \sum_{\substack{\lambda_1 \dots \lambda_n \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ \alpha_1 \dots \alpha_n}} a_{\substack{(\lambda_1 \dots \lambda_n \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ \alpha_1 \dots \alpha_n)}^{(n)}} u_{\lambda_1 \mu_1 \alpha_1} \cdot \dots \cdot u_{\lambda_n \mu_n \alpha_n} .$$

- (34a) Zum Entwicklungsglied $A^{(m)}$ liefert der Term $E^{(n)}$ mit $n \geq m \geq 2$ einen Beitrag der Ordnung ξ^{n-1} (siehe (32)).
- (34b) Zur allgemeinen n -Teilchen-Wechselwirkung leistet der Term $E^{(m)}$ mit $m \geq n$ einen Beitrag der Ordnung ξ^{m-1} . Eine asymptotische Darstellung der Ortsabhängigkeit der n -Teilchen-Wechselwirkung findet man bei LLOYD und OGLESBY /35/.

Im Bild einer Elektronenstreuung an den ionischen Kristallpotentialen $\psi_{KR}^{EL}(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu})$ spricht man bei einem Matrixelement $\langle \vec{k} | \hat{\sigma}^{(n)} | \vec{k} \rangle$ von einem Normalprozeß, wenn $\vec{k}' - \vec{k}$ in der ersten Brillouin-Zone liegt, in allen anderen Fällen von einem Umklapp-Prozeß. Diese Unterscheidung hängt von der Wahl der ersten Brillouin-Zone im reziproken Gitter ab, wie man an Abb. 1, S.22 unmittelbar erkennt. Die n -Teilchen-Wechselwirkung entspricht in diesem Bild einem Multistreuoprozeß.

Detailliertere Informationen über die indirekte Wechselwirkung geben wir in dem Kapitel 3.4.

Die Entwicklung der Gesamtenergie der Leitungselektronen (32), (33) läßt sich nach dem Ausmultiplizieren der Strukturfaktoren nach n -Teilchen-Potentialen umordnen.

$$\begin{aligned}
 (35) \quad E^{EL} = & \varphi_0 + \sum_i \varphi_1(\vec{R}_i) + \frac{1}{2!} \sum_{i+j} \varphi_2(\vec{R}_i - \vec{R}_j) \\
 & + \frac{1}{3!} \sum_{i+j+k} \varphi_3(\vec{R}_i - \vec{R}_j, \vec{R}_i - \vec{R}_k) + \dots \quad i = \lambda_i \mu_i
 \end{aligned}$$

In der Literatur wird φ_n als Potential der n -Teilchen-Wechselwirkung bezeichnet. Diese Definition weicht von unserer Definition ab, die sich allein an der Dynamik des Gitters orientiert.

3.4. Zur Gitterdynamik in der harmonischen Näherung

Für die Dynamik des Gitters sind drei Annahmen von fundamentaler Bedeutung:

- (1a) Die Gitterionen sind lokalisiert. Das bedeutet, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Gitterions außerhalb etwa seiner Wigner-Seitz-Zelle praktisch Null ist.

Mit (1a) wiederholen wir nur eine Aussage des Gittermodells. Die beiden anderen Annahmen gehen über dieses Modell hinaus, sie betreffen das totale Ion-Ion-Potential. Dieses Potential ist die Summe aus dem Potential der direkten Wechselwirkung und dem Potential der indirekten Wechselwirkung.

- (1b) In dem Gebiet, in dem das Gitterion lokalisiert ist, befindet sich ein lokales Potentialminimum, dessen Ort in guter Näherung mit der Ruhelage des Gitterions zusammenfällt.

Die Annahme (1b) sichert die Anwendbarkeit der Symmetrieaussagen des Gittermodells bzgl. der Ruhelagen der Gitterionen auf das Punktgitter der Potentialminima.

- (1c) Das totale Potential U_{TOT}^{ION} läßt sich in der Umgebung der Ruhelage eines Gitterions approximieren durch eine endliche Taylorentwicklung um das Potentialminimum.

Vereinfachte Indizierung: $i = \lambda_i \mu_i \alpha_i$

$$\begin{aligned}
 U_{TOT}^{ION}(X) &= U_{TOT}^{ION}(X^0) + \sum_i \frac{\partial U_{TOT}^{ION}}{\partial R_i} u_i + \frac{1}{2!} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 U_{TOT}^{ION}}{\partial R_i \partial R_j} u_i u_j \\
 &+ \frac{1}{3!} \sum_{i,j,k} \frac{\partial^3 U_{TOT}^{ION}}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k} u_i u_j u_k + \frac{1}{4!} \sum_{i,j,k,l} \frac{\partial^4 U_{TOT}^{ION}}{\partial R_i \partial R_j \partial R_k \partial R_l} u_i u_j u_k u_l + \dots
 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial^n U_{TOT}^{ION}}{\partial R_1 \dots \partial R_n} = U_{TOT}^{(n)} \left(\begin{smallmatrix} \lambda_1 \dots \lambda_n \\ \mu_1 \dots \mu_n \\ \alpha_1 \dots \alpha_n \end{smallmatrix} \right)$$

heißt Kraftkonstante n-ter Ordnung ($n \geq 2$) .

Das Entwicklungsglied nullter Ordnung ist die elektrostatische Energie des Kristalls, die sich aus dem statischen Energiebeitrag der direkten Wechselwirkung und dem statischen Energiebeitrag der indirekten Wechselwirkung (im Sinne von 3.3.(20)) zusammensetzt.

Im Minimum des Potentials verschwinden die ersten Ableitungen, deshalb ist das Entwicklungsglied erster Ordnung Null. Die ersten Ableitungen des Potentials der direkten oder der indirekten Wechselwirkung müssen nicht Null sein, diese Eigenschaft wird nur von ihrer Summe gefordert.

Die Kraftkonstanten n-ter Ordnung sind aus Symmetriegründen nicht unabhängig voneinander. Aus den Symmetrien der Bewegungsgruppe folgen gewisse Summenregeln, so verbinden die Translationen die Kraftkonstanten n-ter Ordnung miteinander, und die Rotationen verknüpfen die Kraftkonstanten n-ter Ordnung mit den Kraftkonstanten (n+1)-ter Ordnung. Die Symmetrien der Raumgruppe führen zu Bedingungen für die einzelnen Kraftkonstanten, vgl. Aussage (3) des Gittermodells in 3.1. Für detaillierte Informationen über die Symmetrieeigenschaften der Kraftkonstanten verweisen wir auf LEIBFRIED und LUDWIG /88/. Beispiele:

$$(2a) \quad \sum_{\lambda'\mu'} \frac{\partial^2 u_{TOT}^{ION}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} = 0 \quad (\text{Translationen der Bewegungsgruppe})$$

$$(2b) \quad \frac{\partial^2 u_{TOT}^{ION}}{\partial R_{\lambda\mu\alpha} \partial R_{\lambda'\mu'\alpha'}} = \frac{\partial^2 u_{TOT}^{ION}}{\partial R_{0\mu\alpha} \partial R_{\lambda-\lambda'\mu'\alpha'}} \quad (\text{Translation der Raumgruppe}).$$

Die Beschränkung der Taylorentwicklung des totalen Potentials auf die 2. Ordnung in den Auslenkungen $u_{\lambda\mu\alpha}$ heißt harmonische Näherung.

Das Eigenwertproblem der Gitterdynamik aufgrund der adiabatischen Näherung hat die Gestalt

$$(3a) \quad (H^{ION} - E) \psi_E^{(0)}(X) = (T^{ION} + U(X) + E_o^{EL}(X) + B_{oo}(X) - E) \psi_E^{(0)}(X) = 0.$$

Wir vernachlässigen $B_{oo}(X)$, siehe Anhang II, und zerlegen die potentielle Energie der direkten und der indirekten Wechselwirkung in den statischen und den dynamischen Beitrag:

$$U(X) + E_o^{EL}(X) = U(X^o) + E_o^{EL}(X^o) + U_{DIR}(X-X^o) + U_{IND}(X-X^o).$$

Wir führen die dynamische Energie des Gitters ein,

$$E_{DYN}^{ION} = E - U(X^o) - E_o^{EL}(X^o)$$

dann folgt insgesamt daraus das Eigenwertproblem:

$$(3b) \quad (T^{ION} + U_{TOT}^{ION} - E_{DYN}^{ION}) \psi(X-X^o) = 0$$

$$U_{TOT}^{ION}(X-X^o) = U_{DIR}(X-X^o) + U_{IND}(X-X^o).$$

In der harmonischen Näherung hat der Hamiltonoperator des Eigenwertproblems (3b) die Gestalt:

$$(4) \quad H^{ION} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\lambda\mu\alpha} \frac{1}{M_\mu} \frac{\partial^2}{\partial u_{\lambda\mu\alpha}^2} + \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu\alpha} U^{(2)}_{\lambda\mu\alpha} \left(\begin{smallmatrix} \lambda\lambda' \\ \mu\mu' \\ \alpha\alpha' \end{smallmatrix} \right) u_{\lambda\mu\alpha} u_{\lambda'\mu'\alpha'}.$$

Dieser Hamiltonoperator läßt sich durch Einführung kollektiver Koordinaten in eindimensionale Hamiltonoperatoren separieren. Mit der Transformation

$$(5a) \quad u_{\lambda\mu\alpha} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} \exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_\alpha^o \frac{z_{\mu\alpha}(\vec{k})}{\sqrt{M_\mu}}, \quad z_{\mu\alpha}(\vec{k}) = z_{\mu\alpha}^*(-\vec{k})$$

Summiert wird über alle $\vec{k}$ der ersten Brillouin-Zone

und Benutzung von (2b) gewinnen wir die Zerlegung:

$$(5b) \quad H^{ION} = \sum_{\vec{k}} \left\{ \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\mu\alpha} \frac{\partial^2}{\partial z_{\mu\alpha} \partial z_{\mu\alpha}^*} + \sum_{\substack{\mu\alpha \\ \mu'\alpha'}} D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}(\vec{k}) z_{\mu\alpha}(\vec{k}) z_{\mu'\alpha'}^*(\vec{k}) \right\}$$

$$D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}(\vec{k}) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda} U^{(2)}_{\alpha\alpha'} \left(\begin{smallmatrix} \lambda & 0 \\ \mu & \mu' \end{smallmatrix} \right) \frac{\exp i \vec{k} \cdot \vec{R}_{\lambda}^0}{\sqrt{M_{\mu} M_{\mu'}}}$$

heißt Dynamische Matrix .

Die Dynamische Matrix ist hermitesch, wie unmittelbar einzusehen ist.

Sind $\omega_j^2(\vec{k})$ die Eigenwerte und $\vec{e}(\vec{k}, j)$ die $3M_B$ -dimensionalen Eigenvektoren der Dynamischen Matrix, so erhält man aus

$$(6a) \quad z_{\mu\alpha}(\vec{k}) = \sum_j^{1 \dots M_B} e_{\mu\alpha}(\vec{k}, j) \cdot A(\vec{k}, j) \quad \text{mit}$$

$$\vec{e}(\vec{k}, j) = \vec{e}^*(-\vec{k}, j) \quad \text{und} \quad A(\vec{k}, j) = A^*(\vec{k}, j) \quad - \quad \text{Normal-koordinaten}$$

die gesuchte Separation des Hamiltonoperators (4):

$$(6b) \quad H^{ION} = \sum_{\vec{k}} \sum_{j=1}^{M_B} \left\{ -\frac{\hbar^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial A_{\vec{k},j}^2} + \omega_j^2(\vec{k}) \cdot A_{\vec{k},j}^2 \right\} .$$

Das Eigenwertproblem der Gitterdynamik ist in der harmonischen Näherung in eine Summe aus $3M_B \cdot N$ nicht gekoppelten, harmonischen Oszillatoren zerlegbar.

Der Hamiltonoperator H^{ION} ist auf natürliche Weise eine statische Näherung im Sinne von 3.2. Damit wird die Anwendung der Darstellungstheorie der Raumgruppen auf die Gitterdynamik begründet, wir verweisen auf die in 3.2. genannte Literatur /6/, /7/, /8/.

Jede stationäre Energie des Gitters hat nach (6b) die Zusammensetzung

$$(7) \quad E^{\text{ION}} = \sum_{\vec{k}, j} \left\{ \frac{\hbar \omega_j(\vec{k})}{2} + n(\vec{k}, j) \cdot \hbar \omega_j(\vec{k}) \right\} .$$

Die angeregten, stationären Zustände des Gitters lassen sich dann als Anregungen der Kollektivschwingungen verstehen. Die Schwingung mit den Quantenzahlen $(\vec{k}, j)$ hat eine Energie von $n(\vec{k}, j)$ Quanten $\hbar \omega(\vec{k}, j)$ über ihrem Grundzustand. Die Quanten $\hbar \omega(\vec{k}, j)$ heißen Phononen. Wegen der einfachen, additiven Form (7) der Gesamtenergie des Gitters genügt es, die Phononen-Dispersion $\omega_j(\vec{k})$ zu studieren. Kennt man die $3M_g$ Phononen-Dispersionsbeziehungen $\omega_j(\vec{k})$, so kennt man im Prinzip auch alle möglichen Anregungen des Gitters.

Sechs der Oszillatoren in (6b) sind entartet, sie beschreiben die Translation und die Rotation der Probe. Für die übrigen $3M_g N - 6$ Oszillatoren gilt:

(8a) Die Erwartungswerte des Impulses und des Ortes einer Gitterschwingung sind Null. Deshalb können die Gitterschwingungen auch keinen Impuls austauschen, das Phonon ist kein Impulsquant.

(8b) Für den Erwartungswert von Produkten aus Normalkoordinaten gilt

$$\langle A(\vec{k}, j) \cdot A(\vec{k}', j') \rangle \sim \delta_{\vec{k} \vec{k}'} \delta_{jj'} .$$

Wegen (8a) sprechen wir konsequent von den Wellenzahlvektoren $\vec{k}$ der ersten Brillouin-Zone und vermeiden die Bezeichnung Impulsvektor. $\vec{k}$ ist eine "Vektorquantenzahl", für die bei Austauschprozessen ein Erhaltungssatz gilt und welche die Symmetrieeigenschaften gegen Translationen der Raumgruppe beschreibt.

Die mikroskopische Theorie der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung auf der Grundlage der klassischen Mechanik ist von BORN und V. KÁRMÁN /10/ entwickelt worden. Diese Arbeiten sind wegen der sorgfältigen und umfassenden Ausarbeitung der Dynamik immer noch aktuell. Eine quantentheoretische Darstellung der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung findet man bei MARADUDIN et al. /36/. Diese Monographie und diejenige von WILLIS und PRYOR /37/ enthalten sehr übersichtliche und gut lesbare Berechnungen gewisser thermischer Erwartungswerte

$$\langle \exp i \vec{Q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu} \rangle_T = \exp \frac{1}{2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu})^2 \rangle_T ,$$

$$\langle (\vec{Q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu})^2 \rangle_T = \frac{\hbar^2}{N} \sum_{\vec{q}, j} \frac{(\vec{Q} \cdot \vec{e}_{\mu}(\vec{q}, j))^2}{M_{\mu} \cdot \omega(\vec{q}, j)} \coth \frac{\hbar \omega(\vec{q}, j)}{2 k_B \cdot T} ,$$

die für die Beschreibung von Streuexperimenten wichtig sind,

Die ersten Versuche, die Phononendispersion in der harmonischen Näherung theoretisch zu beschreiben, wurden mit Modellen für die Kraftkonstanten zweiter Ordnung unternommen. Wegen (2b) genügt es, die Kraftkonstanten bezgl. eines festen Gitterions zu bestimmen. Um dieses Ion werden Kugelschalen gelegt, welche die Ruhelage mindestens eines anderen Gitterions enthalten. Die Kugelschalen werden nach wachsendem Radius geordnet, die Gitterionen auf der n-ten Kugelschale heißen n-te Nachbarn. Die in den folgenden Abschnitten genannte Literatur bezieht sich im Interesse unserer Arbeit auf Metalle mit hcp-Struktur.

Die Kraftkonstanten werden so gewählt, daß sich aus ihnen die gemessenen elastischen Konstanten ergeben. Reichen die elastischen Konstanten zur Festlegung der freien Parameter (das sind die Kraftkonstanten) nicht aus, so werden zusätzlich die Phononen an bestimmten Symmetriepunkten der Brillouin-Zone benutzt. Anschließend werden mit den so festgelegten Kraftkonstanten die Dispersionsrelationen $\omega_j(\vec{k})$ längst ausgewählter Strecken in der Brillouin-Zone berechnet. Eine Übersicht über die benutzten reinen Kraftkonstanten-Modelle und eine Beschreibung der Kraftkon-

stanten-Analyse gemessener Phononendispersionen findet man bei JOSHI und RAJAGOPAL /38a/. Diese Modelle sind mitunter sehr aufwendig, z.B. gelang eine gute Anpassung an die gemessene Phononendispersion von Yttrium mit einem MAS-Modell erst bei Berücksichtigung der ersten sechs Nachbarschalen (17 freie Parameter), siehe SINHA et al. /39/.

Der Nachteil der reinen Kraftkonstanten-Modelle ist neben der hohen Zahl freier Parameter, daß man keine Einsicht in die physikalische Natur des totalen Potentials gewinnt. Die Zusammensetzung des totalen Potentials aus einer direkten und einer indirekten Wechselwirkung geht in diese Modelle nicht ein, und die Beschränkung auf die ersten Nachbarschalen wird der langen Reichweite des totalen Potentials im Metall nicht gerecht. Der Nutzen dieser Modelle liegt darin, daß sie einen einfachen Zugang zur Berechnung thermischer Eigenschaften des Gitters liefern, welche nur von der Zustandsdichte des Gitters abhängen und nicht von Einzelheiten der Phononendispersion.

Die reinen Kraftkonstanten-Modelle sind durch die Berücksichtigung der wichtigsten metallischen Eigenschaft, des Auftretens quasifreier Elektronen, verbessert worden; für eine Übersicht über diese Modelle verweisen wir auf JOSHI und RAJAGOPAL /38b/. Diese "phänomenologischen" Modelle setzen die totale Ion-Ion-Wechselwirkung aus einem kurzreichweitigen und einem langreichweitigen, volumenabhängigen Anteil zusammen. Diese Einteilung geht auf BHATIA /40/ zurück. Der kurzreichweitige Anteil wird mit einem Kraftkonstanten-Modell beschrieben, den langreichweitigen Anteil beschreibt man heute fast ausschließlich mit einem Modell von KREBS /41/. Die Formel von KREBS ist komplex, wir geben sie deshalb nicht an und verweisen auf die Originalarbeit. Ihre Gestalt ist der Formel (12) ähnlich. Die gegenwärtige physikalische Interpretation der oben genannten Anteile als Ion-Ion- und Ion-Elektron-Ion-Wechselwirkung (siehe /42/-/45/) stimmt inhaltlich mit unseren Begriffsbildungen überein. Man muß bei älteren Arbeiten aber beachten, daß das KREBS-Modell für den langreichweitigen Anteil ursprünglich eine andere Bedeutung hatte.

Die Originalarbeit von KREBS /41/ wiederholt ein Ergebnis von WOLL und KOHN /46/, aus deren Arbeit klar hervorgeht, daß die Formel des KREBS-Modells den Beitrag der totalen potentiellen Energie aus direkter und indirekter Wechselwirkung zur dynamischen Matrix beschreibt. KREBS hat dieses Ergebnis dem langreichweitigen Anteil der Wechselwirkung im Sinne von BHATIA /40/ zugeordnet und einen kurzreichweitigen Anteil hinzugefügt, dessen physikalischer Ursprung bei BHATIA und KREBS dunkel bleibt. Eine wichtige, noch übrig bleibende Wechselwirkung durch die Überlappung benachbarter Cores kommt nicht in Betracht, denn dieser Beitrag ist bei den einfachen Metallen vernachlässigbar. Die Richtigkeit der gegenwärtigen Interpretation und der Erfolg des neu verstandenen KREBS-Modells liegen vermutlich darin, daß die Formel von KREBS eine Näherung für die genauer berechnete indirekte Wechselwirkung allein darstellt, vgl. VOSKO et al. /32/, Formeln 4.31a, 4.32 in Verbindung mit 3.17.

BROVMAN et al. /47/ haben den kurzreichweitigen Anteil der Wechselwirkung physikalisch neu interpretiert. Sie ordnen die kurzreichweitigen Kräfte dem Auftreten von n-Teilchen-Wechselwirkungen (vom Typ 3.3. (27b), (34)) zu, und diese Wechselwirkung hat in der Tat eine kurze Reichweite.

Gegenüber den reinen Kraftkonstanten-Modellen berücksichtigen die phänomenologischen Modelle den metallischen Charakter der Proben. Neben dieser stärkeren Anlehnung an die physikalische Natur der Wechselwirkung besteht der Erfolg dieser Modelle in der Reduzierung der Zahl der freien Parameter. So haben phänomenologische Modelle eine Anpassung an die gemessene Phononendispersion von Yttrium mit 6 bis 11 freien Parametern erreicht (siehe /48/-/52/), die ebensogut ist wie die Anpassung von SINHA et al. /39/ mit einem Kraftkonstanten-Modell aus 17 freien Parametern. Die erfolgreiche Anwendung der phänomenologischen Modelle zur Beschreibung der Phononendispersion von SE- und Übergangsmetallen macht diese Modelle zu einem unentbehrlichen Hilfsmittel der Gitterdynamik. Die Schwäche dieser Modelle besteht darin, daß die angepaßten Parameter eher vom Modell als vom konkreten

Festkörper abhängen, vgl. die Unterschiede in den Zentralkraft-Modellen /48/-/50/ und in den AS-Modellen /51/,/52/ für Yttrium.

Zur Beschreibung der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung sind die First-Principles-Theorien heute so weit entwickelt worden, daß sie für die Phononendispersion einfacher Metalle ebenso gute Resultate liefern wie die phänomenologischen Modelle.

Ein sehr allgemeines Verfahren zur Berechnung der Phononendispersion ist die Methode der inversen dielektrischen Matrix, in welche sowohl die direkte als auch die indirekte Wechselwirkung eingeschlossen sind. Eine verständliche Darstellung dieser Methode findet man bei PICK et al. /53/. Zur Berechnung der Phononendispersion in hcp-Metallen ist die inverse dielektrische Matrix bisher nicht benutzt worden, obwohl HANKE und BILZ /54/ durch eine Berechnung der Phononendispersion von Ni gezeigt haben, daß sie mit gutem Erfolg auch auf Metalle anwendbar ist. Die Methode ist in ihrer bisherigen Ausarbeitung auf die harmonische Näherung beschränkt. Wir gehen auf diese Methode nicht weiter ein und wenden uns den anderen Verfahren zu, die explizit zwischen der direkten und der indirekten Wechselwirkung unterscheiden.

Das elektrostatische Kristallpotential U_{KR}^{ION} , in dem sich ein einzelnes Gitterion bewegt, stimmt mit dem elektrostatischen Kristall-Potential W_{KR}^{EL} der Leitungselektronen (siehe 3.3.(7),(19)) überein bis auf den Beitrag des betrachteten Ions selbst zu W_{KR}^{EL} und bis auf das Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen den Core- und den Leitungselektronen.

$$(9a) \quad U_{KR}^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu}) = U_N^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu}) + U_H^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu})$$

$$U_N^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu}) = \sum_{\lambda'\mu' \neq \lambda\mu} \frac{Z_{\mu'} \cdot e_0}{|\vec{R}_{\lambda\mu} - \vec{R}_{\lambda'\mu'}|} \quad \text{Coulomb - Potential der Kerne}$$

$$U_H^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu}) = \sum_{\lambda'\mu' \neq \lambda\mu} \int \frac{e_0 \cdot \rho_{\lambda'\mu'}^{HF}(\vec{r}')}{|\vec{R}_{\lambda\mu} + \vec{R}_{\lambda'\mu'} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \quad \text{Hartreesches Potential der Core-Elektronen}$$

Das Kristall-Potential U_{KR}^{ION} wirkt auf die Ladung des Kerns und auf die Ladungsdichte $e_{\lambda\mu}^{HF}$ der Core-Elektronen des Gitterions bei $\vec{R}_{\lambda\mu}$. Die Gesamtenergie der direkten Wechselwirkung ist dann

$$(9b) \quad U_{DIR}(X) = \frac{1}{2} \sum_{\lambda\mu} \left\{ Z_{\mu} e_0 U_{KR}^{ION}(\vec{R}_{\lambda\mu}) - e_0 \int e_{\lambda\mu}^{HF}(\vec{r}) U_{KR}^{ION}(\vec{r} + \vec{R}_{\lambda\mu}) d^3\vec{r} \right\}.$$

Im allgemeinen wird die Ladung eines Gitterions durch einen Monopol mit der Valenzladung $Z_{\mu}^v e_0$ im Schwerpunkt approximiert. Das Potential der direkten Wechselwirkung vereinfacht sich dann zu

$$(9c) \quad U_{DIR}(X) = \frac{e_0^2}{2} \sum_{\substack{\lambda\lambda', \mu\mu' \\ \lambda\mu' \neq \lambda\mu}} \frac{Z_{\mu}^v \cdot Z_{\mu'}^v}{|\vec{R}_{\lambda\mu} - \vec{R}_{\lambda'\mu'}|}.$$

Die Summation in (9c) wird mit der Θ -Funktions-Methode von EWALD durchgeführt, siehe BORN und HUANG /1c/. Die Beiträge der direkten Wechselwirkung zu den Kraftkonstanten 2. Ordnung sind für Metalle mit hcp-Struktur in allgemeiner Form berechnet und angegeben von KING /55/; man findet diese Formeln aber auch in anderen Arbeiten /56/, /57/, /169/, /171/. Die Formeln sind umfangreich und verhelfen nicht unmittelbar zu weiteren Einsichten, wir geben sie deshalb hier nicht an.

Die Bedeutung der indirekten Wechselwirkung für das Phononenspektrum der Metalle haben VOSKO et al. /32/ ausführlich diskutiert. Die Übereinstimmung der von diesen Autoren berechneten Phononendispersion von Na, Al und Pb mit den experimentellen Ergebnissen ist nicht ganz befriedigend, doch haben VOSKO et al. wesentliche Merkmale der indirekten Wechselwirkung klar erkannt.

VOSKO et al. berechneten den Beitrag ω_D^2 der direkten Wechselwirkung zu den Eigenwerten der dynamischen Matrix längstbestimmter

Symmetrierichtungen der Brillouin-Zone. Die ω_D^2 -Werte wurden in Einheiten der quadratischen Ionen-Plasmafrequenz ω_{PL}^2 tabelliert und mit den ebenso normierten, experimentellen quadratischen Phononenfrequenzen verglichen. Die Differenz

$$\Delta = (\omega_D/\omega_{PL})^2 - (\omega_{EXP}/\omega_{PL})^2$$

ist dann der Beitrag der indirekten Wechselwirkung. Die Tabelle I

TABELLE I Daten zur Analyse der Phononfrequenzen von Na, Al, Pb in (100)-Richtung am Rand der Brillouin-Zone

	Na	Al		Pb	
Polarisation	L, T	L	T	L	T
$(\omega_D/\omega_{PL})^2$	0.333	0.678	0.161	0.678	0.161
$(\omega_{EXP}/\omega_{PL})^2$	0.251	0.102	0.037	0.031	0.007
Sprung- temperatur T_c in K	0.09	1.19		7.18	
ω_{PL} in 10^{13} rad/sec	4.489	18.78		6.668	

zeigt die quadratischen Frequenzen der longitudinalen und transversalen Phononen am Rand der Brillouin-Zone in (100)-Richtung. Man erkennt, daß der Einfluß der indirekten Wechselwirkung auf die Phononen in der Reihenfolge Na-Al-Pb drastisch zunimmt. In der gleichen Reihenfolge nimmt auch die Sprungtemperatur T_c des

Überganges in den supraleitenden Zustand zu, ein deutlicher Hinweis auf die Bedeutung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung für das Auftreten der Supraleitung.

Die experimentell ermittelten Phononen sind im allgemeinen kleiner als die Phononen, welche aus der direkten Wechselwirkung allein folgen. Das Potential der indirekten Wechselwirkung schwächt also das Potential der direkten Wechselwirkung ab. VOSKO et al. zeigten, daß in einzelnen Fällen die indirekte Wechselwirkung zu einer Verstärkung des Potentials der direkten Wechselwirkung führt, z.B. bei den transversalen Phononen in (110)-Richtung von Na.

Die Berechnung der Phononendispersion mit First-Principles-Theorien wird in der Reihenfolge Na-Al-Pb zunehmend schwieriger. Bei Pb beträgt der Beitrag der indirekten Wechselwirkung zum Phonon etwa 95% des Beitrages der direkten Wechselwirkung, aber wegen der Differenzbildung verursacht ein kleiner Fehler in der Berechnung des indirekten Beitrags einen großen Fehler in der berechneten Phononendispersion.

In fast allen praktischen Fällen gehen die First-Principles-Theorien zur Berechnung der Phononendispersion von einer Darstellung der Gesamtenergie des Kristalls mit der Methode der Pseudopotentiale aus. Eine solche Darstellung im strengen Sinne findet man bei HARRISON /29b/, doch werden in der Mehrzahl der Fälle das abgeschirmte und das nackte Pseudopotential durch ein Modellpotential approximiert. Sehr übersichtliche Darstellungen der Gesamtenergie mit Modellpotentialen findet man bei SHAW /58/ und bei WOO et al. /59/.

Die Berechnung der indirekten Wechselwirkung aus der Gesamtenergie führt zu den Ergebnissen von 3.3.(32)-(34). Wir geben hier die störungstheoretische Darstellung der Gesamtenergie der Leitungselektronen in der 2. Ordnung an, die Ausrechnung von (10) findet man bei HEINE und D.WEAIRE /28c1/.

$$(10) \quad E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} =$$

$$\sum_{\vec{k} \leq k_F} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} + N M_B \langle \vec{k} | \tilde{w}_{PS} | \vec{k} \rangle \right) + \sum_{\vec{q}} |S(\vec{q})|^2 F^{(2)}(\vec{q})$$

$$F^{(2)}(\vec{q}) = \sum_{\vec{k} \leq k_F} \frac{\langle \vec{k} | \tilde{w}_{PS} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \langle \vec{k} + \vec{q} | w_{PS} | \vec{k} \rangle}{\hbar^2 / 2m (k^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)} \quad \begin{array}{l} \text{Energie-Wellenzahl-} \\ \text{Charakteristik} \end{array}$$

$\tilde{w}_{PS}$ - abgeschirmtes Pseudopotential

w_{PS} - nacktes

Summiert wird über alle $\vec{k}$ der Fermi-Kugel
 $\vec{q}$ der 1. Brillouin-Zone .

Analog zu 3.3.(29a) stellt man sofort fest, daß der dynamische Beitrag dieser Näherung, der in $E^{(2)}$ enthalten ist, sowohl vom abgeschirmten als auch vom nackten Pseudopotential abhängt. Wir erhalten den dynamischen Beitrag in der harmonischen Näherung durch Entwicklung des Strukturfaktors in $E^{(2)}$ um die lokalen Potentialminima ($\dots, \vec{R}_{\lambda\mu}^0, \dots$), das sind nach (1b) etwa die Ruhelagen der Gitterionen, nach Auslenkungen $\vec{u}_{\lambda\mu} = \vec{R}_{\lambda\mu} - \vec{R}_{\lambda\mu}^0$.

$$(11) \quad A_H^{(2)} = \frac{1}{N^2 M_B^2} \sum_{\substack{\lambda\mu \\ \lambda'\mu' \\ \vec{q}}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_{\lambda\mu}^0 - \vec{R}_{\lambda'\mu'}^0)} \left\{ (\vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu}) \cdot (\vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda'\mu'}) + \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda\mu}) + \frac{1}{2} (\vec{q} \cdot \vec{u}_{\lambda'\mu'}) \right\} F^{(2)}(\vec{q})$$

$A_H^{(2)}$ ist die erste Näherung von $A^{(2)}$ aus 3.3.(34). Mit den Transformationsformeln (5a) und (6a) sowie mit Berücksichtigung von (8b) kann man sofort den Anteil der indirekten Wechselwirkung an der dynamischen Matrix berechnen:

$$\begin{aligned}
 (12a) \quad D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}(\vec{Q}, j) &= D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}^{DIR}(\vec{Q}, j) + D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}^{IND}(\vec{Q}, j) \\
 D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}^{IND}(\vec{Q}, j) &= \frac{1}{M_B^2} \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot (\vec{R}_\mu^0 - \vec{R}_{\mu'}^0)} (\vec{Q} + \vec{g})_\alpha (\vec{Q} + \vec{g})_{\alpha'} \cdot F^{(2)}(\vec{Q} + \vec{g}) \\
 &\quad - \delta_{\mu\mu'} \frac{1}{M_B^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} g_\alpha g_{\alpha'} F^{(2)}(\vec{g}) \sum_{\mu''} \cos \vec{g} \cdot (\vec{R}_\mu^0 - \vec{R}_{\mu''}^0) .
 \end{aligned}$$

Für $\vec{Q} = \vec{0}$ wird auch in der ersten Summe nur über $\vec{g} \neq \vec{0}$ summiert.

Man erkennt an dieser Formel die entscheidende Bedeutung der Energie-Wellenzahl-Charakteristik für den Einfluß der indirekten Wechselwirkung auf die Dynamik des Gitters.

In der Literatur wird eine etwas modifizierte Energie-Wellenzahl-Charakteristik $\Psi(\vec{Q})$ benutzt, die für $\vec{Q} \rightarrow \vec{0}$ endlich bleibt.

$$\begin{aligned}
 (12b) \quad \Psi(\vec{Q}) &= q^2 \cdot F^{(2)}(\vec{Q}) \\
 D_{\mu\mu'\alpha\alpha'}^{IND}(\vec{Q}, j) &= \frac{1}{M_B^2} \sum_{\vec{g}} e^{i\vec{g} \cdot (\vec{R}_\mu^0 - \vec{R}_{\mu'}^0)} \frac{(\vec{Q} + \vec{g})_\alpha (\vec{Q} + \vec{g})_{\alpha'}}{|\vec{Q} + \vec{g}|^2} \Psi(\vec{Q} + \vec{g}) \\
 &\quad - \delta_{\mu\mu'} \frac{1}{M_B^2} \sum_{\vec{g} \neq 0} \frac{g_\alpha g_{\alpha'}}{|\vec{g}|^2} \Psi(\vec{g}) \sum_{\mu''} \cos \vec{g} \cdot (\vec{R}_\mu^0 - \vec{R}_{\mu''}^0)
 \end{aligned}$$

Für transversale Phononen, $\vec{e}_\mu \cdot \vec{Q} = 0$ für alle μ , verschwindet in der ersten Summe der Summand für $\vec{g} = \vec{0}$. Die transversalen Phononen werden danach im Bild des streuenden Elektrons von der indirekten Wechselwirkung nur über Umklapp-Prozesse beeinflusst:

$$\vec{k}' = \vec{k} + \vec{Q} + \vec{g} .$$

Der Ausdruck für die Energie-Wellenzahl-Charakteristik in (10) enthält neben dem nackten auch das abgeschirmte Pseudopotential.

Die Konstruktion des nackten Pseudopotentials ist von First-Principles her einfach, man kann z.B. das OPW- oder das optimierte Pseudopotential (HARRISON /29a/) benutzen, oder man wählt ein Modellpotential. Das abgeschirmte Pseudopotential unterscheidet sich vom nackten Pseudopotential (analog zu den realen, physikalischen Potentialen (28b)) um das Potential der Wechselwirkung eines Elektrons mit allen anderen Elektronen. Wegen der großen Zahl von Leitungselektronen unterscheiden wir dieses Restsystem nicht vom Gesamtsystem aller Leitungselektronen. Dieses Potential der Elektron-Elektron-Wechselwirkung setzt sich zusammen aus dem Hartreeschen Coulomb-Potential v_H und dem Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung v_{E+C} . Die Berechnung dieser Potentiale ist als Schirmungsproblem (Screening) bekannt, siehe HEINE und D.WEAIRE /28c1/.

$$(13) \quad \tilde{w}_{ps} = w_{ps} + v_H + v_{E+C}$$

Eine elegante Lösung dieses Problems ist mit der Approximation des Pseudopotentials w_{ps} durch ein lokales Potential $w_{ps}^{(L)}$ verbunden.

$$(14) \quad \langle \vec{k} | w_{ps} | \vec{k} + \vec{q} \rangle \approx \frac{1}{\sqrt{V}} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} w_{ps}^{(L)}(\vec{r}) d^3r = w_{ps}^{(L)}(\vec{q})$$

Der folgende Teil, (15)-(19), gilt allgemein für physikalische Potentiale und für Pseudopotentiale. Wir beschreiben das Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung des betrachteten Elektrons mit den Leitungselektronen durch einen allgemeinen Integraloperator, der auf die Dichte des Systems der Leitungselektronen wirkt. Der Fouriertransformierten des Integral-kerns F geben wir eine spezielle Gestalt, welche die Zusammenfassung der fouriertransformierten Austausch- und Korrelationswechselwirkung mit der Hartreeschen Coulomb-Wechselwirkung vereinfacht.

$$\begin{aligned}
 (15) \quad \psi_{E+C}(\vec{r}) &= \int F(\vec{r}-\vec{r}') \rho(\vec{r}') d^3\vec{r}' \\
 &- \frac{4\pi e_0^2}{q^2} G(\vec{q}) \quad \text{Fouriertransformierte von } F \\
 \psi_{E+C}(\vec{q}) &= - \frac{4\pi e_0^2}{q^2} G(\vec{q}) \rho(\vec{q})
 \end{aligned}$$

Dann gilt für das abgeschirmte Potential $\tilde{w}_{ps}^{(L)}$ (vgl. (13)):

$$(16) \quad \tilde{w}_{ps}^{(L)}(\vec{q}) = (1 - G(\vec{q})) \frac{4\pi e_0^2}{q^2} \rho(\vec{q}) + w_{ps}^{(L)}(\vec{q}) .$$

Das System der Leitungselektronen wird als schwach inhomogenes Elektronengas aufgefaßt, dessen Dichteverteilung wir in einen homogenen und einen "induzierten" Anteil zerlegen.

$$\begin{aligned}
 (17) \quad \rho_0 &= \frac{1}{V} \int \rho(\vec{r}) d^3\vec{r} \quad \text{homogene Dichte} \\
 \rho_{IND} &= \rho(\vec{r}) - \rho_0 \quad \text{induzierte Dichte}
 \end{aligned}$$

Das Auftreten der induzierten Dichte wird als Wirkung des äußeren Potentials $w_{ps}^{(L)}$ betrachtet. Im Rahmen der linearen Response-theorie erhalten wir eine Beziehung zwischen der induzierten Dichte und dem abgeschirmten Potential, also dem totalen Potential, in dem sich das Elektron bewegt (siehe HEDIN und LUNDQUIST /13b/).

$$\begin{aligned}
 (18) \quad \rho_{IND}(\vec{q}) &= \chi_0(\vec{q}) \cdot \tilde{w}_{ps}^{(L)}(\vec{q}) \quad \vec{q} \neq \vec{0} \\
 \chi_0(\vec{q}) &= \sum_{\vec{k} \in k_F} \frac{1}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - |\vec{k} + \vec{q}|^2)} \quad \vec{q} \neq \vec{0} \\
 \chi_0(\vec{q}) &- \text{Suszeptibilität des freien Elektronengases}
 \end{aligned}$$

Die Beziehung (18) ist eine lineare Näherung; sie ist nur für $\vec{q} \neq \vec{0}$ definiert, weil $\rho_{\text{IND}}(\vec{0}) = 0$ ist. Andererseits hat die homogene Dichte ρ_0 nur für $\vec{q} = \vec{0}$ eine endliche Fourierkomponente. Daraus folgt, daß in (16) nur die induzierte Dichte eingeht. Einsetzen von (18) in (16) ergibt:

$$(19) \quad \tilde{w}_{ps}^{(L)}(\vec{q}) = \frac{w_{ps}^{(L)}(\vec{q})}{\tilde{\epsilon}(\vec{q})} \quad \vec{q} \neq \vec{0}$$

$$\tilde{\epsilon}(\vec{q}) = 1 - (1 - G(\vec{q})) \frac{4\pi e^2}{q^2} \chi_0(\vec{q}), \quad \vec{q} \neq \vec{0}$$

$\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ - statische Elektronen-dielektrische Funktion.

Die Suszeptibilität $\chi_0(\vec{q})$ und die Elektronen-dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ hängen nur von den inneren Eigenschaften des Elektronengases ab. $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ ist von der dielektrischen Funktion $\epsilon(\vec{q})$ zu unterscheiden, die das externe Potential mit demjenigen abgeschirmten Potential verbindet, in dem sich eine Testladung innerhalb des Elektronengases bewegt (siehe HEINE und D.WEAIRE /28c1/, BALLENTINE /60/). Die Eigenschaften der dynamischen Elektronen-dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ sind ausführlich beschrieben bei PINES /20a/.

Die Summation in der Formel für die Energie-Wellenzahl-Charakteristik (10) erfolgt nur für $\vec{q} \neq \vec{0}$. Dann kann für die lokale Approximation $w_{ps}^{(L)}$ des Pseudopotentials die Beziehung (19) benutzt werden, und es folgt:

$$(20) \quad F^{(2)}(\vec{q}) = |w_{ps}^{(L)}(\vec{q})|^2 \cdot \frac{\chi_0(\vec{q})}{\tilde{\epsilon}(\vec{q})}.$$

Die Energie-Wellenzahl-Charakteristik und damit auch der Anteil der indirekten Wechselwirkung an der dynamischen Matrix (siehe (11)) hängen von bestimmten Fourierkoeffizienten des nackten Pseudopotentials und von den Funktionen χ_0 und $\tilde{\epsilon}$ ab, die vom Kristall unabhängig sind.

Die Suszeptibilität $\chi_0(\vec{q})$ hat bekanntlich eine Singularität in der 1. Ableitung bei $q = 2k_F$. Die dadurch bedingte Änderung der Energie-Wellenzahl-Charakteristik erzeugt einen Sprung in der Phonondispersion bei $\vec{Q}$ mit $|\vec{Q} + \vec{g}| = 2k_F$, die KOHN-Anomalie. Die experimentelle Bestätigung dieser Anomalie ist ein Beweis für die "Schärfe" der Fermi-Fläche. Man kann diesen Effekt anschaulich mit dem Bild des an dem Potential des Gitters streuenden Elektrons verstehen. Bei der Streuung mit einem Wellenzahl-austausch $\Delta q < 2k_F$ zwischen Elektron und Gitter kann einerseits auch Energie ausgetauscht und ein Elektron-Loch-Paar erzeugt bzw. vernichtet werden, andererseits kann das Elektron auch einen Übergang innerhalb der Fermi-Fläche ohne Energieaustausch vollziehen (sofern es das Pauli-Prinzip zulässt). Diese Prozesse enden abrupt bei $\Delta q = 2k_F$. Mit einem Wellenzahl-austausch $\Delta q > 2k_F$ ist immer auch ein Energieaustausch verbunden, es werden keine Elektron-Loch-Paare erzeugt oder vernichtet. Gewinnt das Elektron in der Fermi-Kugel diese Energie, so wird es immer aus der Fermi-Kugel entfernt.

Die experimentelle Beobachtbarkeit der KOHN-Anomalie wurde von VOSKO et al. /32/ diskutiert. Bei Na haben die Elektronen nur einen Effekt von $\approx 25\%$ auf die experimentelle quadratische Phononenfrequenz ω_{EXP}^2 , und da die KOHN-Anomalie allein durch die indirekte Wechselwirkung hervorgerufen wird, ist eine gute Beobachtbarkeit deshalb nicht zu erwarten. Besser liegen die Verhältnisse bei Al und Pb, jedoch sind bei Al die absoluten Phononenfrequenzen etwa drei- bis viermal so groß wie bei Pb. Deshalb ruft die gleiche absolute Änderung in der Phonondispersion durch die KOHN-Anomalie in Pb eine drei- bis viermal größere relative Änderung hervor, und die KOHN-Anomalie sollte aus diesem Grund bei Pb einfacher zu beobachten sein als bei Al. Dieses Ergebnis ist durch die Experimente bestätigt worden.

Über Phononen in Nichtübergangsmetallen haben BROVMAN und KAGAN /61/ einen Übersichtsartikel publiziert. Die Autoren entwickeln

in sehr übersichtlicher und systematischer Weise eine mikroskopische Theorie der Gitterdynamik auf der Basis der lokalen Approximation des Pseudopotentials und diskutieren ausführlich die Rolle der Leitungselektronen in der Ausbildung der stabilen Gitterkonfiguration und in der Dynamik des Gitters. Einzelne Ergebnisse des Übersichtsartikelssind in früheren Arbeiten dieser Autoren enthalten /2/, /47/, /62/. Viele Aussagen der Kap. 3.3. und 3.4. sind dort strenger begründet.

Die Theorie der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung leistet neben der Berechnung der Eigenschwingungen des Kristalls noch folgendes:

- Mit der Methode der langen Wellen, BORN und HUANG /1d/, verknüpft sie die Kraftkonstanten 2. Ordnung mit den elastischen Konstanten.
- Sie erklärt optische Effekte von einer mikroskopischen Grundlage aus, z.B. die statische und dynamische Polarisierbarkeit, die vibronische Infrarotabsorption und Ramanstreuung.
- Sie erklärt die Ergebnisse der kohärenten inelastischen Streuung von Röntgenstrahlen und langsamen Neutronen.
- Sie konstruiert einen Ausdruck für die freie Energie des Kristalls, mit der die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme, der Debye-Temperatur, der elastischen Konstanten^{*)} und des Debye-Waller-Faktors berechnet werden können.
- Sie erklärt mittels der Grüneisen-Hypothese (4.5(9)) die thermische Ausdehnung.

^{*)} In einer quasiharmonischen Näherung, siehe 4.5.

4. Physikalische Probleme der Gitterdynamik einfacher Metalle

In den Kapiteln 3.3. und 3.4. haben wir die Grundlagen der Gitterdynamik einfacher Metalle entwickelt und den engen Zusammenhang zwischen der elektronischen Struktur und der Dynamik des Gitters gezeigt. Diese Darstellung reicht aus, den physikalischen Ansatz der Laser-Raman-Streuung an Metallen zu verstehen. Die mit First-Principles-Theorien berechneten Phononendispersionen in der harmonischen Näherung weichen von den experimentellen Ergebnissen zwischen 5% und 20% ab. Diese Differenzen haben mehrere Effekte zur Ursache; einer davon ist die Anharmonizität des effektiven Potentials zwischen den Gitterionen. Es ist Ziel des Experimentes Laser-Raman-Streuung an Zink, eine solche Anharmonizität zu messen. Wir geben in diesem Kapitel zur richtigen Einordnung dieses Experimentes einen kurzen Überblick über die gegenwärtigen Probleme der Gitterdynamik.

4.1. Gittermodell und adiabatische Näherung

Das Gittermodell wird durch experimentelle Befunde gestützt (siehe 3.1.). Zum theoretischen Verständnis des Modells gibt es Arbeiten, in denen man die gleichen Kristallpotentiale, welche zur Berechnung der Phononendispersion verwendet werden, an der Strukturaussage des Gittermodells testet. Dabei wird die statische Energie des Festkörpers bei konstantem Volumen für verschiedene Bravais-Gitter berechnet, und es wird geprüft, ob das Gitter mit der kleinsten Strukturenergie mit dem realen physikalischen Gitter der Probe übereinstimmt. Einen zusammenfassenden Bericht über diese Untersuchungen haben HEINE und WEAIRE /28c/ veröffentlicht. Die relativen Unterschiede in den Strukturenergien für ein bcc-, fcc- und hcp-Gitter betragen z.B. bei Be, Mg, Zn, Cd etwa 1% (WILLIAMS und APPAPILAI /63b/). Die Berechnung von Strukturenergien ist

also ein empfindlicher Test für die Richtigkeit der Kristallpotentiale und ist insofern auch für die Gitterdynamik von Interesse. Die gute Qualität von First-Principles-Potentialen zeigt sich in der Arbeit von HAFNER und NOWOTNY /64/. Die Autoren benutzten das optimierte Pseudopotential von HARRISON /29a/ und erhielten für alle acht untersuchten Metalle die richtige Struktur.

Auf den engen Zusammenhang des Gittermodells mit der Thermodynamik fester Phasen haben wir schon in 3.1. hingewiesen. Wir gehen bei der Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Phononen in Kap. 4.5. weiter darauf ein.

Die Gültigkeit der adiabatischen Näherung für Metalle wird theoretisch bisher nicht verstanden. Der Einfluß nichtadiabatischer Beiträge auf die Phononendispersion eines Metalls ist noch nicht untersucht worden. BROVMAN und KAGAN /2/ sowie CHESTER /3/ haben die nichtadiabatischen Beiträge qualitativ abgeschätzt, und diese Abschätzung zeigt, daß die adiabatische Näherung für diejenigen physikalischen Eigenschaften, die von dem Gesamtsystem der Leitungselektronen abhängen, nicht zu Folgerungen führt, welche mit der Näherung selbst in Widerspruch stehen.

4.2. Die allgemeine Korrelation der Leitungselektronen

Das Verständnis der allgemeinen Korrelation der Leitungselektronen im Bereich metallischer Elektronendichten ist entscheidend verbessert worden durch die Arbeiten von SINGWI et al. /65/. Die Autoren fanden eine Beziehung zwischen der Funktion $G(\vec{q})$ in der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ (siehe 3.4. (15)-(19)), welche die Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Leitungselektronen beschreibt, und der Fouriertransfor-

mierten $S(\vec{q})$ der statischen Paarkorrelationsfunktion. Da $S(\vec{q}, \omega)$ wiederum mit der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q}, \omega)$ verbunden ist (PINES /20a/), kann auf dem von SINGWI et al. gefundenen Zusammenhang ein selbstkonsistentes Verfahren zur Berechnung von $G(\vec{q})$ aufgebaut werden.

PRAKASH und JOSHI /66/ haben mit den von BARDEEN sowie den von VOSKO et al. /32/ berechneten Elektron-Phonon-Matrixelementen verschiedene Formen der dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ an der Phononendispersion von Na getestet. Statt der selbstkonsistenten Funktion $\tilde{\epsilon}_{sc}(\vec{q})$ von SINGWI et al. verwendeten die Autoren jedoch (vermutlich irrtümlich) eine von SINGWI et al. /65a/ verbesserte Abschätzung des HUBBARDschen Funktional $G_{HUB}(\vec{q})$. Für die mit diesem Funktional konstruierte dielektrische Funktion in Kombination mit dem Elektron-Phonon-Matrixelement von VOSKO et al. erhielten die Autoren die beste Anpassung an die gemessene Phononendispersion. - Ein weiterer Test verschiedener dielektrischer Funktionen $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ wurde von PRICE et al. /67/ in Kombination mit dem lokalen Pseudopotential von ASHCROFT /68/ an der Phononendispersion der Alkali-Metalle durchgeführt. Die selbstkonsistente dielektrische Funktion von SINGWI et al. war den konkurrierenden Funktionen deutlich überlegen, mit ihr wurde eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment von $\approx 5\%$ erreicht.

SHAW /69/ hat die selbstkonsistente Theorie von SINGWI et al. für die Anwendung in Kombination mit nichtlokalen Pseudopotentialen erweitert. Diese erweiterte Theorie benutzten SHYU et al. /70/ in Kombination mit dem optimierten Modellpotential von SHAW /74/ zu einer Berechnung der effektiven Ion-Ion-Paarpotentiale in acht Metallen. Die Bedeutung der Austausch- und Korrelationswechselwirkung der Leitungselektronen zeigte sich drastisch bei einem Vergleich mit den Ergebnissen bei Verwendung der Hartreeschen dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_H(\vec{q})$, mit der nur die Hartreesche Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen be-

rücksichtigt wird. Bei Verwendung dieser dielektrischen Funktion hat das Paarpotential entweder kein lokales Minimum, oder es hat ein Minimum außerhalb der Umgebung der ersten Schalen nächster Nachbarn. Bei Verwendung der selbstkonsistenten dielektrischen Funktion $\tilde{\epsilon}_{sc}(\vec{q})$ hat das Paarpotential ein Minimum im Abstand der ersten beiden Schalen nächster Nachbarn.

Einen Zusammenhang der selbstkonsistenten dielektrischen Funktion mit dem Theorem von HOHENBERG und KOHN /21/ hat SHAM /71/ hergestellt. BROSENS /72/ hat diese Arbeit ausgedehnt und für einfache Metalle ein effektives Potential der Austausch- und Korrelationswechselwirkung angegeben, dessen praktische Bewährung noch bevorsteht.

Eine Unsicherheit der Theorie besteht noch darin, daß die beiden Randbedingungen für die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$, die Erfüllung der Kompressibilitäts-Summenregel und die Erzeugung einer überall positiven Paarkorrelationsfunktion (SINGWI et al. /65a/) nicht gleichzeitig erfüllt werden. Die selbstkonsistente dielektrische Funktion von SINGWI et al. erfüllt nur die Bedingung positiver Paarkorrelationsfunktion bis $r_s \leq 5$. Eine andere Fassung der Theorie, die dielektrische Funktion von TOIGO und WOODRUFF /73/, erfüllt die Kompressibilitäts-Summenregel, aber erzeugt nur für r_s -Werte ≤ 2 eine überall positive Paarkorrelationsfunktion.

Eine weitere Unsicherheit entsteht aus dem engen Zusammenspiel von Elektron-Elektron-Wechselwirkung und Kristall-(Pseudo)-Potential bei der Berechnung der Phononendispersion, die eine Unterscheidung ihres Einflusses auf das Phononenspektrum außerordentlich erschwert. Man erkennt das unmittelbar an der Energie-Wellenzahl-Charakteristik (3.4.(10)), in der neben dem nackten Pseudopotential auch das abgeschirmte Pseudopotential auftritt, welches die Elektron-Elektron-Wechselwirkung enthält.

4.3. Das Elektron-Ion-Kristallpotential

Das Konzept der Pseudopotentiale gibt uns die Möglichkeit, die Informationen über das Kristallpotential aus Experimenten zur elektronischen Struktur und zur Gitterdynamik zu vergleichen. Wir nehmen für das Pseudopotential die lokale Näherung an. Die Dispersion der Einteilchen-Energien der Leitungselektronen hat im Inneren der Brillouin-Zone in der 2. Ordnung Störungstheorie die Gestalt

$$(1) \quad E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + N M_B \tilde{w}_{PS}^{(L)}(\vec{0}) + E_B(\vec{k})$$

$$E_B(\vec{k}) = N \cdot \sum_{\vec{g} \neq \vec{0}} \left| \sum_{\mu} e^{i\vec{g} \cdot \vec{R}_{\mu}^0} \right|^2 \frac{|\tilde{w}_{PS}^{(L)}(\vec{g})|^2}{\frac{\hbar^2}{2m} (\vec{k}^2 - |\vec{k} + \vec{g}|^2)} \quad \begin{array}{l} \text{Bandstruktur-} \\ \text{Energie} \end{array}$$

und hat auf dem Rand der Brillouin-Zone Sprungstellen mit

$$(2) \quad \Delta E = 2 \cdot |\tilde{w}_{PS}^{(L)}(\vec{g})|.$$

Das Gitter beeinflußt danach die elektronische Struktur durch die Fourier-Koeffizienten $\tilde{w}_{PS}^{(L)}(\vec{g})$ des abgeschirmten Kristallpotentials zu Vektoren $\vec{g}$ des reziproken Gitters. Umgekehrt können diese Fourierkoeffizienten aus den Experimenten entnommen werden, jedoch ist wegen der begrenzten Meßgenauigkeit nur die Bestimmung der Fourierkoeffizienten zu Vektoren der ersten Schalen nächster Nachbarn im reziproken Gitter möglich.

Die Phononendispersion wird in der harmonischen Näherung von den Fourierkoeffizienten des Kristall-Potentials zu den Wellenzahlvektoren $\vec{Q}$ der 1. Brillouin-Zone und Vektoren $\vec{g}$ des reziproken Gitters bestimmt, siehe 3.4. (10)-(12). Aus der Analyse der Phononendispersion lassen sich mindestens die meist dominierenden Fourierkoeffizienten $\tilde{w}_{PS}^{(L)}(\vec{g})$ gewinnen; das sind viel mehr In-

formationen über das Kristallpotential, als man aus der elektronischen Struktur erhält. Doch wird diese Analyse durch zwei Umstände erschwert:

- In die Phononendispersion gehen die Eigenvektoren der dynamischen Matrix ein, das sind die Polarisationsvektoren der Phononen. Diese Vektoren sind nur für bestimmte Symmetrierichtungen der Brillouin-Zone aus gruppentheoretischen Betrachtungen bekannt und müssen für eine allgemeine Raumrichtung gemessen werden (zur Messung der Polarisationsvektoren siehe BROCKHOUSE et al. /115/).
- Die Fourierkoeffizienten $w_{PS}^{(L)}(\vec{Q})$, $w_{PS}^{(L)}(\vec{Q} + \vec{g})$, $w_{PS}^{(L)}(\vec{g})$ können für bestimmte Vektoren $\vec{g}$ der Schale erster Nachbarn von gleicher Größenordnung sein.

Wegen der viel größeren Zahl bestimmbarer Fourierkoeffizienten ist also die Phononendispersion ein empfindlicherer Test für ein theoretisches Kristallpotential als die elektronische Struktur.

Die Entwicklung von Modellpotentialen für das Kristall-Pseudopotential hat mit dem "optimierten Modellpotential" von SHAW /74/ (siehe auch HEINE und WEAIRE /28c1/) einen gewissen Abschluß gefunden. Die Parameter des Modells sind für eine Reihe von Elementen tabelliert bei SHAW /73/ sowie bei ESE und REISSLAND /75/. Mit einem verbesserten optimierten Modellpotential und der dielektrischen Funktion von TOIGO und WOODRUFF /73/ haben APPAPILLAI und WILLIAMS /63a/ die Energie-Wellenzahl-Charakteristik (3.4. (12b)) für 33 Elemente berechnet und tabelliert. In der Praxis der Modellpotentiale zeigt sich, daß das Pseudopotential, welches der Phononendispersion angepaßt wird, oft abweicht von demjenigen Pseudopotential, das anderen physikalischen Eigenschaften angepaßt wurde (z.B. der Fermi-Fläche), siehe ASHCROFT /67/. - Diese Widersprüche sprechen für die Anwendung von First-Principles Potentials in der

Gitterdynamik, wenn die noch bestehenden Differenzen zwischen Theorie und Experiment verringert werden sollen.

First-Principles Pseudopotentiale, das OPW- und das optimierte Pseudopotential (HARRISON /29a/), werden gegenwärtig erfolgreich zur Berechnung der Phononendispersion eingesetzt. Die Konstruktion dieser Pseudopotentiale steht vor zwei Problemen: die Core-Shift (3.3. (4)) und die Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen.

Die Core-Core- Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen den Core-Elektronen benachbarter Gitterionen werden bei einfachen Metallen vernachlässigt. VOSKO /30/ hat für Na, BORCHI und De GENNARO /76/ haben für Li abgeschätzt, daß diese Wechselwirkung, verglichen mit ionischen Kristallen, um Größenordnungen kleiner ist.

Die Bedeutung der Core-Shift für die Phononendispersion geht aus den Arbeiten von HAFNER /77/ an Li und Na sowie von CUTLER et al. /78/ an Li, Na und Zn hervor. Die Autoren erhielten für verschiedene Ansätze zur Beschreibung des Orthogonalisierungsloch-Potentials, welches im Konzept der Pseudopotentiale die Core-Shift bestimmt, Unterschiede in den Phononenfrequenzen bis zu 10%.

Der Einfluß der Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen wurde von KING und CUTLER /79/ an der Phononendispersion von Li untersucht. Die Autoren beschreiben diese Effekte mit einem X_α - Potential und erhalten bei Änderung des Parameters α ($\alpha = 2/3, 1.0, 1.15$) eine Änderung in den Phononenfrequenzen bis zu 15%, ohne daß ein bestimmter α -Wert optimal genannt werden kann. - Von seinem theoretischen Ursprung her beschreibt das X_α -Potential allerdings nur Austauscheffekte des homogenen Elektronengases. Die gleichen Autoren haben in einer Arbeit über die Phononendispersion von Be (KING und CUTLER /80/) mit einer für das homogene Elektronen-

gas abgeleiteten Formel die Energie der Korrelationswechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen abgeschätzt. Diese Energie ist klein gegen die Energie der Austauschwechselwirkung.

Im Core-Bereich ist das System aus Core- und Leitungselektronen kein homogenes Elektronengas, doch gibt es zur Benutzung von Formeln für das homogene System gegenwärtig keine Alternative. Gegen die Arbeiten von KING und CUTLER /80/, /81/ sind Einwände erhoben worden (HAFNER und SCHMUCK /86/), doch bleiben die qualitativen Resultate über die Abhängigkeit der Phononenfrequenzen von der Austausch- und Korrelationswechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen wahrscheinlich richtig.

Ein eher mathematisches als physikalisches Problem stellt die lokale Näherung des Pseudopotentials dar (3.4. (14)). SHAW und PYNN /82/ haben mit dem optimierten Modellpotential in lokaler Näherung und in voller nichtlokaler Gestalt unter Berücksichtigung von Austausch- und Korrelationseffekten der Leitungselektronen die Phononendispersion von Mg berechnet. Mit dem nichtlokalen Pseudopotential erhielten sie die beste Anpassung an die experimentellen Ergebnisse. Qualitativ gleich gut sind die Ergebnisse von KING und CUTLER /81/ an Mg mit dem (nichtlokalen) First-Principles Potential von HARRISON. Andererseits erreichten FLOYD und KLEINMANN /83/ ebenfalls für Mg eine fast perfekte Anpassung mit einem lokalen Pseudopotential und der dielektrischen Funktion von KLEINMANN. Da das exakte Pseudopotential nichtlokal ist, spricht dieses Ergebnis eher gegen die Anwendung der lokalen Näherung, weil mit ihr eine neue Unsicherheit in die Theorie eingeführt wird. Der Fehler dieser Näherung ist offenbar groß genug, um die Schwächen der theoretischen Ansätze für das Kristallpotential und für die dielektrische Funktion kompensieren zu können. Das bedeutet, daß ein Test dieser Ansätze bei Verwendung der lokalen Näherung erschwert wird.

Es wird versucht, wenigstens einige Effekte der Nichtlokalität des Pseudopotentials durch das Konzept der effektiven Masse des Leitungselektrons in der lokalen Näherung zu berücksichtigen, siehe HEINE et al. /28/ sowie D. WEAIRE /84/. Dieses Verfahren ist von KING und CUTLER /85/ kritisch diskutiert worden. Die Autoren demonstrierten an der Phononendispersion von Li, daß die in der Literatur angegebenen relativen effektiven Massen ($m_{\text{eff}}/m = 1.19 \dots 1.66$) zu Verschiebungen der Dispersionskurve in (001)-Richtung führen, welche die Einflüsse der Elektron-Elektron-Wechselwirkung oder des Kristallpotentials (Austauschwechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen) übertreffen. Auch bei der Verwendung der effektiven Masse können also Schwächen theoretischer Ansätze verdeckt werden.

HAFNER und SCHMUCK /86/ haben in einer umfangreichen Arbeit an der Phononendispersion von Al mit einem (nichtlokalen) First-Principles Pseudopotential, dem optimierten Pseudopotential von HARRISON /29a/, verschiedene Ansätze für die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}(\vec{q})$ und verschiedene Ansätze des Potentials der Austauschwechselwirkung zwischen Core- und Leitungselektronen getestet. Keine der Kombinationen ergab eine überall befriedigende Anpassung an die experimentellen Resultate, doch ist die Qualität der Anpassung ebensogut wie bei der Benutzung von Modellpotentialen oder bei der Anwendung phänomenologischer Modelle.

4.4. Beiträge der indirekten Wechselwirkung von höherer Ordnung in der harmonischen Näherung

In der bisherigen Diskussion wurde von der gesamten indirekten Wechselwirkung nur der Beitrag des Entwicklungsgliedes $E^{(2)}$ der Gesamtenergie der Leitungselektronen (siehe 3.3. (33)-(34), 3.4. (10)-(11)) zur harmonischen Näherung berücksichtigt. In vielen Arbeiten sind Beiträge von höherer Ordnung (meist von

$E^{(3)}$) zur harmonischen Näherung untersucht worden. Im Sinne von 3.3. (35) spricht man von Mehrkörperwechselwirkungen.

Qualitativ wurden solche Beiträge von BROVMAN und KAGAN /2/ in die Diskussion gitterdynamischer Probleme eingeführt. Die Autoren berechneten mit einem lokalen Modellpotential die Phonondispersion von β -Sn und fanden, daß einer der Dispersionszweige ein Gebiet imaginärer Frequenzen durchlief. BROVMAN und KAGAN konnten diese dynamische Instabilität beseitigen, indem sie eine kurzreichweitige Wechselwirkung einführten, welche sie mit einem Kraftkonstanten-Modell für die Schale erster Nachbarn beschrieben. Die Autoren interpretierten diese zusätzliche Wechselwirkung als Beitrag höherer Ordnungen der indirekten Wechselwirkung zur harmonischen Näherung. Ganz analog gingen BROVMAN und KAGAN /47/ bei Zn vor, dessen Phononendispersion sie mit der lokalen Näherung des Modellpotentials von ANIMALU berechneten. Sie erhielten einen Dispersionszweig mit imaginären Frequenzen. Durch die zusätzliche Einführung einer kurzreichweitigen Wechselwirkung, beschrieben mit einem axialsymmetrischen Kraftkonstanten-Modell für die ersten beiden Schalen nächster Nachbarn, wurden fast alle Phononenfrequenzen reell, und die Anpassung an die experimentellen Ergebnisse wurde deutlich besser.

ESCHRIG und WONN /87/ haben dieses Verfahren mit einem Hinweis auf die numerischen Resultate von BROVMAN und KAGAN kritisiert: Die Differenzen zwischen den Phononenfrequenzen $\omega^{(2)}$ der Theorie ohne Beiträge höherer Ordnung und den experimentellen Phononenfrequenzen ω_{EXP} sind von gleicher Größenordnung wie die Frequenzen $\omega^{(2)}$ selbst, $\omega^{(2)} \approx |\omega_{EXP} - \omega^{(2)}|$, und können deshalb nicht durch die Beiträge höherer Ordnung erklärt werden. ESCHRIG und WONN berechneten die Phonondispersion von Be, Mg, Zn neu mit einer nichtlokalen Näherung des Modellpotentials von ANIMALU und erhielten überall reelle Phononenfrequenzen, ohne Beiträge höherer Ordnung zu berücksichtigen. Dieses Ergebnis

zeigt, daß die Benutzung der lokalen Näherung des Pseudopotentials zu großen Fehlern führen kann und daß Beiträge höherer Ordnung auf die dynamische Stabilität des Gitters einen geringeren Einfluß haben als von BROVMAN und KAGAN angenommen wurde.

Diese Aussage über die Stabilität stimmt mit den Ergebnissen von BERTONI et al. /88/ überein. BERTONI et al. /88b/ entwickelten eine verbesserte lokale Näherung des Pseudopotentials zur Berechnung der Beiträge von $E^{(3)}$ zur harmonischen Näherung bei Li, Na, Al, Pb. Die Berücksichtigung der Beiträge höherer Ordnung ergab für die elastischen Konstanten dieser Metalle eine deutlich bessere Anpassung an die experimentellen Werte, während die Phonondispersion nur bei Pb wesentlich beeinflusst wurde. Daß die Autoren ohne Berücksichtigung von Beiträgen höherer Ordnung bei Pb auch imaginäre Phononenfrequenzen erhielten, liegt an der großen Empfindlichkeit der Phonondispersion von Pb gegen Fehler in der Berechnung der indirekten Wechselwirkung (siehe 3.4. S. 64).

BROVMAN und KAGAN /47/ sowie BERTONI et al. /88c/ haben noch einen weiteren gewichtigen Hinweis auf die Bedeutung von Beiträgen höherer Ordnung gegeben. Der Beitrag von $E^{(2)}$ zur harmonischen Näherung läßt sich im Ortsraum als eine zentrale Paarwechselwirkung zwischen den Gitterionen darstellen (HARRISON /29/). Dann ist auch die totale Wechselwirkung zwischen den Gitterionen in dieser Näherung eine zentrale Paarwechselwirkung. Bei den Metallen mit hcp-Struktur folgt für eine solche Wechselwirkung aus Symmetriegründen, daß im K-Punkt der Brillouin-Zone ein zweifach entarteter Eigenwert ω_{K5}^2 der dynamischen Matrix existiert, der das arithmetische Mittel zweier benachbarter, einfacher Eigenwerte $\omega_{K1}^2, \omega_{K2}^2$ ist:

$$\omega_{K5}^2 = \frac{1}{2}(\omega_{K1}^2 + \omega_{K2}^2) \quad \text{mit} \quad \omega_{K2}^2 < \omega_{K5}^2 < \omega_{K1}^2 .$$

Die Experimente zeigen aber bei Be, Mg, Zn Abweichungen von dieser Beziehung, besonders drastisch ist die Abweichung bei Be, hier ist $\omega_{K5}^2 < \omega_{K1}^2, \omega_{K2}^2$. BERTONI et al. /88c/ konnten durch die Berücksichtigung von Beiträgen höherer Ordnung auch bei Be eine befriedigende Anpassung der Theorie an die experimentellen Ergebnisse erreichen. Zu dieser dynamischen Eigenschaft von Be paßt das Ergebnis einer früheren Arbeit von BERTONI et al. /88a/, nach dem bei Be im Unterschied zu Mg die Beiträge von 3. Ordnung die (statische) Strukturenergie merklich beeinflussen.

4.5. Anharmonizität und thermische Effekte

In der harmonischen Näherung sind die Ruhelage des Gitters und die Phononenfrequenzen temperaturunabhängig. Die experimentell beobachtete thermische Ausdehnung und die Temperaturabhängigkeit der Phononen beweisen, daß die Ruhelage des Gitters und die Kraftkonstanten bzgl. dieser Ruhelage temperaturabhängig sind. Ursache dieser Temperaturabhängigkeit ist der anharmonische Anteil U_{AH} des Potentials, in dem sich ein Gitterion bewegt (vgl. 3.4. (1c)).

(1a)

$$U_{TOT}^{ION} = U_{TOT}^{(0)} + U_{TOT}^{(2)} + \sum_{n \geq 3} U_{TOT}^{(n)}$$

$$U_{AH} = \sum_{n \geq 3} U_{TOT}^{(n)} - \text{anharmonisches Potential}$$

(1b) In den praktischen Fällen wird das anharmonische Potential mit einem Kraftkonstanten-Modell beschrieben, das auf die Kraftkonstanten 3. und 4. Ordnung beschränkt wird, und es wird angenommen, daß der Beitrag des anharmonischen Potentials zur Energie des Gitters klein ist gegen den Beitrag des harmonischen Potentials.

Für detaillierte Untersuchungen wäre zu beachten, daß das anharmonische Potential Beiträge der direkten und der indirekten Wechselwirkung enthält.

Unter anharmonischen Effekten verstehen wir allgemein die Wirkungen des anharmonischen Potentials auf die physikalischen Eigenschaften des Gitters. Anharmonische Effekte in der Theorie des Gitters sind ausführlich beschrieben bei LEIBFRIED und LUDWIG /88/, COWLEY /89/ sowie LUDWIG /90/. Die wichtigsten anharmonischen Effekte sind: die thermische Ausdehnung, die Differenz zwischen adiabatischen und isothermen elastischen Konstanten, die Abhängigkeit der elastischen Konstanten vom Druck und von der Temperatur, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme im Hochtemperaturbereich und die Temperaturabhängigkeit des Vibrationsspektrums.

Es ist bisher nicht möglich, für die kondensierten Phasen eine thermodynamische Zustandsfunktion zu berechnen, welche das Strukturverhalten und das thermische Verhalten beschreibt. Das Strukturproblem wird durch die Annahme des Gittermodells erledigt. Die Raumgruppe des Kristalls ist bis auf Strukturphasenübergänge (z.B. bei Li, Na) unabhängig von der Temperatur. Zur Behandlung des Problems des thermischen Verhaltens bei vorgegebener Struktur wird das folgende Modell benutzt:

- (2) Die Gesamtenergie wird zerlegt in die statische Energie bezüglich der Ruhelage des Gitters und in die dynamische Energie der allgemein anharmonischen Vibrationen des Gitters.

$$E = E_{\text{STAT}}(X^0) + E_{\text{VIB}}(X-X^0, P_X)$$

Da sich bei fester Temperatur T die Energiezustände nur in der Vibrationsenergie unterscheiden, kann die Freie Energie $F(V, T)$ aus der statischen Energie und der Zustandssumme der Vibrationen aufgebaut werden.

$$Z = \sum_i \exp\left(-\frac{E_{STAT} + E_{VIB,i}}{k_B \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{E_{STAT}}{k_B \cdot T}\right) \cdot \sum_i \exp\left(-\frac{E_{VIB,i}}{k_B \cdot T}\right)$$

$$F = -k_B \cdot T \log Z = E_{STAT} - k_B T \log \sum_i \exp\left(-\frac{E_{VIB,i}}{k_B \cdot T}\right)$$

Das Problem der Gitterdynamik ist die Bestimmung der Energie $E_{VIB,i}$ eines Systems gekoppelter, anharmonischer Oszillatoren. Abschätzungen des vibronischen Anteils der Freien Energie mit den Annahmen (1b) über das anharmonische Potential findet man bei MARADUDIN et al. /91/ und bei LEIBFRIED und LUDWIG /88/; vereinfacht lautet das Resultat ($F = E_{STAT} + F_{VIB}$):

$$(3) \quad F_{VIB} \approx -k_B T \log Z_{QH} + \langle U_{AH} \rangle_T - \frac{\langle (U_{AH} - \langle U_{AH} \rangle_T)^2 \rangle_T}{2k_B T}$$

Z_{QH} ist die Zustandssumme des Vibrationsspektrums der harmonischen Näherung zur Temperatur T

$\langle U_{AH} \rangle_T$ ist der thermische Erwartungswert

Der vibronische Anteil der Freien Energie läßt sich danach approximieren durch die Summe aus der Freien Energie der harmonischen Näherung, dem thermischen Erwartungswert des anharmonischen Potentials und einem Term, der die Fluktuationen des anharmonischen Potentials enthält. Für hinreichend kleine Anharmonizität des Potentials nehmen wir die quasiharmonische Näherung an:

(4) In der quasiharmonischen Näherung gilt für die Freie Energie

$$F = E_{STAT} - k_B T \log Z_{QH}$$

und für den thermischen Erwartungswert der Energie ε der Vibration ($\vec{q}, j$)

$$\varepsilon_{\alpha H}(\vec{q}, j) = \langle \varepsilon(\vec{q}, j) \rangle = \frac{\hbar \omega_{\alpha H}}{2} \coth \frac{\hbar \omega_{\alpha H}}{2 k_B T} .$$

$$\omega_{\alpha H} = \omega_{\alpha H}(\vec{q}, j)$$

ist die Phononenfrequenz der harmonischen Näherung zur Temperatur T.

Sind die quasiharmonischen Näherungen $\omega_{\alpha H}(\vec{q}, j)$ der Phononenfrequenzen bekannt, so kann anschließend nach den Methoden der Vielteilchentheorie für die kleine Störung durch das anharmonische Potential das Vibrationsspektrum des anharmonischen Problems berechnet werden.

Wir besprechen kurz die quasiharmonische Näherung. Man stellt sich vor, daß der thermische Erwartungswert des Ortes eines Gitterions mit zunehmender Temperatur wegen der Anharmonizität des Potentials von der Ruhelage abweicht. Dieses Bestreben nach Änderung des Orts-Erwartungswertes setzt den Kristall unter innere "thermische" Spannungen, die eine Deformation des Kristalls hervorrufen. Diese Deformation beschreiben wir mit einem Tensor

$$\bar{\bar{\varepsilon}} = \langle \langle \varepsilon_{ij} \rangle \rangle .$$

- (5) Sind $\vec{a}_1^0, \vec{a}_2^0, \vec{a}_3^0$ die Basisvektoren der Einheitszelle zur Temperatur T_0 , so gilt für eine kleine Temperaturänderung:

$$\vec{a}_i = \vec{a}_i^0 + \bar{\bar{\varepsilon}} \cdot \vec{a}_i^0 .$$

Die sechs Invarianten der Basis, die Skalarprodukte $\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j$ ändern sich gemäß:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = \vec{a}_i^0 \cdot \vec{a}_j^0 + \vec{a}_i^0 \cdot \bar{\bar{\varepsilon}}^t \cdot \vec{a}_j^0 + \vec{a}_i^0 \cdot \bar{\bar{\varepsilon}} \cdot \vec{a}_j^0 + \vec{a}_i^0 \cdot \bar{\bar{\varepsilon}}^t \bar{\bar{\varepsilon}} \cdot \vec{a}_j^0$$

(Index t bedeutet die transponierte Größe),

oder wenn wir den Tensor $\bar{\bar{\eta}} = \frac{1}{2}(\bar{\bar{\epsilon}} + \bar{\bar{\epsilon}}^t + \bar{\bar{\epsilon}}^t \bar{\bar{\epsilon}})$ einführen:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = \vec{a}_i^0 \cdot \vec{a}_j^0 + 2 \vec{a}_i^0 \cdot \bar{\bar{\eta}} \cdot \vec{a}_j^0$$

$\bar{\bar{\eta}}$ - thermischer Deformationstensor .

Die Änderung der physikalischen Observablen (das sind die Invarianten) wird also zweckmäßig mit dem Deformationstensor $\bar{\bar{\eta}}$ beschrieben. Man erkennt sofort seinen Zusammenhang mit den linearen Ausdehnungskoeffizienten α_i :

$$\begin{aligned} (6) \quad \vec{a}_i \cdot \vec{a}_i &= \vec{a}_i^0 \cdot \vec{a}_i^0 + 2(\vec{a}_i^0 \cdot \bar{\bar{\eta}} \cdot \vec{a}_i^0) = \vec{a}_i^0 \cdot \vec{a}_i^0 + 2\alpha_i^0 \cdot \eta_{ii} \\ 2\alpha_i^0 \frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \Big|_{T_0} &= 2\alpha_i^0 \frac{\partial \eta_{ii}}{\partial T} \Big|_{T_0} \\ \frac{1}{\alpha_i^0} \frac{\partial \alpha_i}{\partial T} \Big|_{T_0} &= \alpha_i(T_0) = \frac{\partial \eta_{ii}}{\partial T} \Big|_{T_0} . \end{aligned}$$

Die statische Energie beschreiben wir durch den Energieausdruck der klassischen Elastizitätstheorie in der harmonischen Näherung. Dann gilt für die Freie Energie:

$$(7) \quad F = E_0 + V \cdot \sum_{ijkl} C_{ijkl} \eta_{ij} \eta_{kl} + k_B T \sum_{\vec{q}, j} \log 2 \sinh \frac{\hbar \omega_{qm}(\vec{q}, j)}{2 k_B T}$$

C_{ijkl} - elastische Konstanten .

Mit zunehmender Temperatur wächst auch die Vibrationsenergie. Der Festkörper wirkt der damit verbundenen Erhöhung der Freien Energie durch eine Änderung der Gitterkonstanten entgegen, mit der das dynamische Potential vermindert und das statische Potential vergrößert wird. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die Freie Energie bezüglich dieser thermischen Deformation ein Minimum angenommen hat.

$$(8) \quad \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} = 0 \quad \text{für alle } (ij) \text{ im Gleichgewicht.}$$

Daraus folgt für alle ij :

$$0 = V \cdot \sum_{kl} C_{ijkl} \eta_{kl} + \sum_{\vec{q}, j} \left(\frac{1}{\omega_{QH}(\vec{q}, j)} \cdot \frac{\partial \omega_{QH}}{\partial \eta_{ij}} \right) \frac{\hbar \omega_{QH}}{2} \coth \frac{\hbar \omega_{QH}}{2 k_B T}.$$

An dieser Stelle nimmt die Theorie die Grüneisen-Hypothese als gültig an:

$$(9) \quad - \frac{1}{\omega_{QH}(\vec{q}, j)} \frac{\partial \omega_{QH}}{\partial \eta_{ij}} = \delta_{ij}^*(\vec{q}, j)$$

ist eine temperaturunabhängige Konstante, die Grüneisen-Konstante der Schwingung $(\vec{q}, j)$.

Dann läßt sich der Ausdruck (8) umformen in

$$(10) \quad 0 = V \cdot \sum_{kl} C_{ijkl} \eta_{kl} - \sum_{\vec{q}, j} \delta_{ij}^*(\vec{q}, j) \cdot \epsilon_{QH}(\vec{q}, j).$$

Durch die Ableitung nach der Temperatur T erhalten wir aus (10) ein System von Gleichungen für die Ausdehnungskoeffizienten α_{kl} :

$$(11) \quad 0 = V \cdot \sum_{kl} C_{ijkl} \alpha_{kl} - \sum_{\vec{q}, j} \delta_{ij}^*(\vec{q}, j) \cdot c_v(\vec{q}, j).$$

Für die Metalle mit hcp-Struktur ist der Tensor $\bar{\alpha} = (\alpha_{ij})$ in der Basis der (kartesischen) kristallographischen Hauptachsen diagonal:

$$(12a) \quad \bar{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \alpha_{11} &= \alpha_{22} = \alpha_{\perp} \\ \alpha_{33} &= \alpha_{\parallel} \end{aligned}.$$

Wir führen die allgemeineren Grüneisen-Konstanten $\delta_{\perp}$ und $\delta_{\parallel}$ ein,

$$(12b) \quad \gamma_{\perp} = \frac{1}{C_V} \sum_{\vec{q}, j} \frac{1}{2} (\gamma_{11} + \gamma_{22}) c_V(\vec{q}, j) ,$$

$$\gamma_{\parallel} = \frac{1}{C_V} \sum_{\vec{q}, j} \gamma_{33} \cdot c_V(\vec{q}, j) ,$$

$$C_V = \sum_{\vec{q}, j} c_V(\vec{q}, j) \quad - \quad \text{gitterspezifische Wärme} ,$$

beachten die Symmetrien der elastischen Konstanten und schreiben abkürzend

$$(12c) \quad C_{1111} = C_{2222} = C_{11} \qquad C_{1133} = C_{2233} = C_{3311} = C_{3322} = C_{23}$$

$$C_{1122} = C_{2211} = C_{12} \qquad C_{3333} = C_{33} .$$

Dann erhalten wir aus (11) für die Koeffizienten der linearen Ausdehnung senkrecht $\alpha_{\perp}$ und parallel $\alpha_{\parallel}$ zur c-Achse die Gleichungen

$$(12d) \quad V \cdot (C_{11} + C_{12}) \alpha_{\perp} + V \cdot C_{13} \alpha_{\parallel} = \gamma_{\perp} \cdot C_V$$

$$2V C_{13} \alpha_{\perp} + V C_{33} \alpha_{\parallel} = \gamma_{\parallel} \cdot C_V .$$

Mit diesen Gleichungen werden die Ausdehnungskoeffizienten in der Praxis berechnet (z.B. DOLLING und COWLEY /92/). Die bekannte, allgemeine Grüneisen-Beziehung erhalten wir aus (12d), wenn wir die Ausdehnungskoeffizienten durch den Volumen-Ausdehnungskoeffizienten $\beta = 2\alpha_{\perp} + \alpha_{\parallel}$ approximieren und die Kompressibilität κ einsetzen.

$$(12e) \quad \alpha_{\perp} \approx \frac{1}{3} \beta \qquad \alpha_{\parallel} \approx \frac{1}{3} \beta$$

$$\frac{1}{\kappa} = \frac{2}{3} (C_{11} + C_{12} + C_{13}) + \frac{1}{3} (C_{33} + C_{13})$$

$$\frac{V \cdot \beta}{3 C_V \kappa} = \left(\frac{2}{3} \gamma_{\perp} + \frac{1}{3} \gamma_{\parallel} \right) = \gamma_G - \text{allgemeine Grüneisen-Konstante} .$$

Im Hochtemperaturbereich sind die spezifischen Wärmen $c_v(\vec{q},j)$ temperaturunabhängig, und daraus folgt sofort auch die Temperaturunabhängigkeit von γ_L, γ_{II} und γ_G bis auf anharmonische Effekte.

Die Grüneisen-Hypothese (9) hat zu guten praktischen Resultaten geführt. Die Grüneisen-Konstante (12e) beschreibt offenbar sehr allgemeine Festkörpereigenschaften, die Beziehung (12e) ist für die Metalle qualitativ gut erfüllt, und es besteht z.B. unabhängig vom metallischen Element ein enger Zusammenhang zwischen γ_G und der Koordinationszahl im Kristall (PLENDL /93/).

MARADUDIN /94/ hat die Änderung der Phononenfrequenz aufgrund der thermischen Ausdehnung mit einem Kraftkonstanten-Modell berechnet. Diese mikroskopische Methode führt zu dem Ansatz (7), aus dem wir die weitere Theorie entwickelt haben. Aus dem Ergebnis von MARADUDIN berechnen wir die Grüneisen-Konstante der Vibration $(\vec{q},j)$ der hcp-Struktur und das effektive Potential der harmonischen Näherung.

$$(12f) \quad \gamma_{ii}(\vec{q},j) = -\frac{1}{\omega_{qH}(\vec{q},j)} \cdot \frac{\partial \omega_{qH}}{\partial \eta_{ii}} \quad (ii = 11, 22, 33)$$

$$= -\frac{1}{2\omega_{qH}^2} \sum_{\substack{\mu\mu' \\ \alpha\alpha'}} c_{\mu\alpha}(\vec{q},j) c_{\mu'\alpha'}(\vec{q},j) d_{\mu\mu'\alpha\alpha'ii}(\vec{q},j) + o(\eta_{ii})$$

$$d_{\mu\mu'\alpha\alpha'ii}(\vec{q},j) = \frac{1}{M} \sum_{\lambda\lambda''} U_{\text{tot}}^{(3)} \left(\begin{smallmatrix} 0 & \lambda' & \lambda'' \\ \mu & \mu' & \mu'' \\ \alpha & \alpha' & i \end{smallmatrix} \right) R_{\lambda''\mu''}^0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\lambda''}^0}$$

$$(12g) \quad U_{qH}^{(2)} \left(\begin{smallmatrix} 0 & \lambda' \\ \mu & \mu' \\ \alpha & \alpha' \end{smallmatrix} \right) = U_{qH}^{(2)} \left(\begin{smallmatrix} 0 & \lambda' \\ \mu & \mu' \\ \alpha & \alpha' \end{smallmatrix} \right)_{T_0} - \sum_{\lambda''\mu''\alpha''} U_{qH}^{(3)} \left(\begin{smallmatrix} 0 & \lambda' & \lambda'' \\ \mu & \mu' & \mu'' \\ \alpha & \alpha' & \alpha'' \end{smallmatrix} \right) \cdot \eta_{\alpha''\alpha''} \cdot R_{\lambda''\mu''\alpha''} + o(\eta^2).$$

Bis auf Beiträge von erster Ordnung in den Diagonalelementen des Deformationstensors $\bar{\eta}$ hängt die Grüneisen-Konstante $\gamma_{ii}(\vec{q},j)$ der Schwingung $(\vec{q},j)$ bei der Temperatur T_0 von der Phononenfrequenz $\omega_{qH}(\vec{q},j)$ und dem Polarisationsvektor $\vec{e}(\vec{q},j)$ der quasihar-

monischen Näherung sowie von den Kraftkonstanten dritter Ordnung $U_{TOT}^{(3)}$ zur Temperatur T_0 ab. Es ist nicht zu erkennen, ob sich die Kombination aus den Kraftkonstanten und den Polarisationsvektoren mit wachsender Temperatur ebenso ändert wie $\omega_{RH}^2(\vec{q}, j)$, so daß die Grüneisen-Konstante temperaturunabhängig wird. Die praktischen Erfahrungen sprechen für diese Annahme.

Die Änderung der Kraftkonstanten zweiter Ordnung mit wachsender Temperatur wird in einer ersten Näherung durch die Kraftkonstanten dritter Ordnung zur Temperatur T_0 und durch die Diagonalelemente des Deformationstensors bestimmt. Die Elemente η_{ij} des Deformationstensors sind durch die Minimum-Bedingung für die Freie Energie (8) bzw. (10) definiert. Man erkennt, daß die Änderung der Kraftkonstanten zweiter Ordnung vom elastischen Verhalten des Festkörpers und vom gesamten Schwingungsspektrum über die Kombinationen $\delta_{ii}(\vec{q}, j) \epsilon_{RH}(\vec{q}, j)$ beeinflusst wird.

Wir betrachten jetzt die explizite Anharmonizität des Potentials bei vorgegebener Temperatur. Mit der quasiharmonischen Näherung sind die Ruhelage des Gitters, die Kraftkonstanten und die Energiezustände der harmonischen Näherung zur Temperatur T_0 festgelegt. Die Anharmonizität des effektiven Potentials zwischen den Gitterionen führt zu einem System gekoppelter, anharmonischer Oszillatoren, deren angeregte Zustände eine endliche Lebensdauer haben. Die Begriffe Phonon und Besetzungszahl müssen jetzt neu definiert werden.

- (13) Es seien $\epsilon_n(\vec{q}, j)$ die Eigenwerte des anharmonischen Oszillators $(\vec{q}, j)$. Unter dem Phonon des Oszillators verstehen wir den thermischen Erwartungswert des Termabstandes (thermisches Mittel der austauschbaren Quanten $\hbar\omega_n = \epsilon_n - \epsilon_{n-1}$):

$$\hbar\omega_{RH}(\vec{q}, j) = Z^{-1} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} (\epsilon_{n+1} - \epsilon_n) \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right)$$

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right)$$

$$\left(\frac{1}{2} + \bar{n}_{RH}(\vec{q}, j)\right) \cdot \hbar\omega_{RH}(\vec{q}, j) = \epsilon_{RH}(\vec{q}, j) = Z^{-1} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \epsilon_n \cdot \exp\left(-\frac{\epsilon_n}{k_B T}\right)$$

$\bar{n}_{\text{AH}}(\vec{q}, j)$ ist die formale Besetzungszahl .

Die anharmonische Verschiebung $\Delta_{\text{AH}} = \omega_{\text{QH}} - \omega_{\text{AH}}$ und die thermisch gemittelte Lebensdauer $\Gamma(\vec{q}, j)$ der angeregten Zustände des Oszillators $(\vec{q}, j)$ wurden von MARADUDIN und FEIN /95/ sowie von COWLEY /89/ mit einem allgemeinen Kraftkonstanten-Modell für das anharmonische Potential berechnet. Zu beachten ist, daß COWLEY seine Näherung für ω_{AH} als "quasiharmonisch" bezeichnet.

(14)

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{q}, j) &= \frac{\hbar}{8N\omega_{\text{QH}}(\vec{q}, j)} \sum_{\vec{q}_1, j_1} \frac{U^{(4)}(-\vec{q}, j, \vec{q}_1, j_1, -\vec{q}_1, j_1)}{\omega_{\text{QH}}(\vec{q}_1, j_1)} (2\bar{n}_{\text{QH}}(\vec{q}_1, j_1) + 1) \\ &+ \frac{\hbar}{16N\omega_{\text{QH}}(\vec{q}, j)} \sum_{\vec{q}_1, j_1, \vec{q}_2, j_2} \Delta(-\vec{q} + \vec{q}_1 + \vec{q}_2) \frac{|U^{(3)}(-\vec{q}, j, \vec{q}_1, j_1, \vec{q}_2, j_2)|^2}{\omega_{\text{QH}}(\vec{q}_1, j_1) \omega_{\text{QH}}(\vec{q}_2, j_2)} \\ &\times \left\{ -\frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega + \omega_1 + \omega_2)_P} + \frac{\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1}{(\omega - \omega_1 - \omega_2)_P} - \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{(\omega - \omega_1 + \omega_2)_P} + \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{(\omega + \omega_1 - \omega_2)_P} \right\} \\ \Gamma(\vec{q}, j) &= \frac{\pi \cdot \hbar}{16N\omega_{\text{QH}}(\vec{q}, j)} \sum_{\vec{q}_1, j_1, \vec{q}_2, j_2} \Delta(-\vec{q} + \vec{q}_1 + \vec{q}_2) \frac{|U^{(3)}(-\vec{q}, j, \vec{q}_1, j_1, \vec{q}_2, j_2)|^2}{\omega_{\text{QH}}(\vec{q}_1, j_1) \omega_{\text{QH}}(\vec{q}_2, j_2)} \\ &\times \left\{ -(\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2) + (\bar{n}_1 + \bar{n}_2 + 1) \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2) \right. \\ &\quad \left. - (\bar{n}_1 - \bar{n}_2) \delta(\omega - \omega_1 + \omega_2) + (\bar{n}_1 - \bar{n}_2) \delta(\omega + \omega_1 - \omega_2) \right\} \\ \Delta(\vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3) &= \begin{cases} 0 & \text{wenn } \vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 \neq \vec{0} \\ 1 & \text{wenn } \vec{q}_1 + \vec{q}_2 + \vec{q}_3 = \vec{0} \end{cases} \end{aligned}$$

Index P bedeutet den Cauchy-Hauptwert .

$\omega_{QH}, \omega, \bar{n}$ bedeuten bei MARADUDIN und FEIN die entsprechenden Größen der quasiharmonischen Näherung.

$\omega_{QH}, \omega, \bar{n}$ bedeuten bei COWLEY eine Näherung für ω_{AH} und $\bar{\eta}_{AH}$ im Sinne von (13).

Die anharmonische Verschiebung und die Lebensdauer hängen von den Fourierkoeffizienten der Kraftkonstanten zu Vektoren der 1. Brillouin-Zone und von den Phononenfrequenzen und Besetzungszahlen des gesamten Vibrationsspektrums ab. Die Kraftkonstanten 3. Ordnung liefern einen negativen, die Kraftkonstanten 4. Ordnung einen positiven Beitrag zur anharmonischen Verschiebung Δ_{AH} .

Der temperaturabhängige Anteil der Phononenfrequenzen setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen:

(15a) Der Beitrag der thermischen Ausdehnung. Es wird angenommen, daß die Phononenfrequenzen ω von den Diagonalelementen η_{ii} des thermischen Deformationstensors nur implizit über das Volumen V abhängen.

Aus $V(T) = V(T_0) \cdot (1 + \eta_{11} + \eta_{22} + \eta_{33}) + o(\eta^2)$ folgt

$$\frac{1}{\omega_c} \left(\frac{\partial \omega}{\partial \eta_{ii}} \right)_{T_0} = \frac{1}{\omega} \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_{T_0} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \eta_{ii}} \right)_{T_0} = \frac{V_0}{\omega_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_{T_0}$$

und $\gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} = \gamma(\vec{q}, j)$. Die Grüneisen-Hypothese (9) hat die Gestalt

$$\gamma(\vec{q}, j) = - \frac{V_0}{\omega_0} \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_{T_0} = \frac{\partial \log \omega}{\partial \log V},$$

und daraus folgt durch Integration:

$$\omega_{QH}(\vec{q}, j) = \omega_H(\vec{q}, j) \exp \left(- \gamma(\vec{q}, j) \cdot \int_0^T \beta(T) dT \right)$$

$\beta(T)$ - Volumenausdehnungskoeffizient

$\Delta_{ST} = \omega_H - \omega_{QH}$ heißt statische Shift

$\omega_H(\vec{q}, j)$ ist die Frequenz der harmonischen Näherung bei $T = 0K$ (harmonische Frequenz) .

(15b) Der Beitrag der expliziten Anharmonizität

$$\Delta_{AH} = \omega_{QH} - \omega_{AH} .$$

(15c) Die Phononfrequenz $\omega_{AH}(\vec{q}, j)$ läßt sich dann aus der harmonischen Frequenz $\omega_H(\vec{q}, j)$ und der thermischen Shift $\Delta_{ST} + \Delta_{AH}$ zusammensetzen:

$$\omega_{AH}(\vec{q}, j) = \omega_H(q, j) - \Delta_{ST} - \Delta_{AH} .$$

Ist der Beitrag der expliziten Anharmonizität für $T \rightarrow 0$ vernachlässigbar, so ist die harmonische Frequenz ω_H mit der Extrapolation der experimentellen Werte ω_{EXP} auf $T = 0K$ identisch.

Nach den Ergebnissen von COWLEY /89/ sowie MARADUDIN und FEIN /95/ ist ω_{AH} die Zentralfrequenz und 2Γ die Linienbreite des Signals des 1-Phonon-Streuprozesses bei der inelastischen, kohärenten Streuung langsamer Neutronen. Diese Aussage ist nach COWLEY /96/ auch für die Raman-Streuung richtig. Die anharmonische Phononfrequenz ω_{AH} und die Lebensdauer Γ sind also meßbare Größen. Zur Berechnung ihrer Temperaturabhängigkeit wählte COWLEY das folgende Verfahren:

(16a) Es wird eine harmonische Näherung konstruiert, die den experimentellen Ergebnissen $\omega_{EXP}(T_0)$ bei der festen Tem-

peratur T_0 angepaßt wird. Mit dieser Näherung werden die vollen Dispersionsflächen $\omega(\vec{q}, j)$ bestimmt, die in allen weiteren Rechnungen als Näherung der aktuellen Dispersionsflächen $\omega_{AH}(T)$ benutzt werden.

(16b) In einem zweiten Schritt werden die freien Parameter eines Modellpotentials für die effektive Ion-Ion-Wechselwirkung durch Anpassung an eine experimentell bestimmte physikalische Größe festgelegt. Mit diesem Modellpotential werden die Grüneisen-Konstanten $\chi(\vec{q}, j)$, die statische Shift Δ_{ST} und die anharmonische Shift Δ_{AH} berechnet.

(16c) Für die Temperatur T_0 wird aus der gemessenen Phononfrequenz $\omega_{EXP}(T_0)$ die Frequenz der harmonischen Näherung $\omega_H(T_0)$ zur Temperatur T_0 bestimmt.

$$\omega_H = \omega_{EXP} + \Delta_{ST} + \Delta_{AH}$$

Dabei werden in die Formeln (14) die Frequenzen ω und die Besetzungszahlen $\bar{n}(\omega, T)$ aus der Näherung (16a) eingesetzt. Das bedeutet eine Anpassung von ω_{AH} an das Experiment bei der Temperatur T_0 .

COWLEY /89/ sowie COWLEY und COWLEY /97/ haben die Theorie nach diesem Verfahren auf die Temperaturabhängigkeit der Phononen in den Alkali-halogeniden KBr und NaJ angewendet. Die zu den Rechnungen benötigten Dispersionsflächen $\omega(\vec{q}, j)$ wurden mit einem Kraftkonstanten-Modell in harmonischer Näherung berechnet und den experimentellen Werten bei 90 K angepaßt. Das effektive Ion-Ion-Potential wurde mit einem Schalenmodell beschrieben. Von diesem Modell wurden im anharmonischen Potential nur die kurzreichweitigen Kräfte $D \exp(-r/s)$ bis zur 1. Schale nächster Nachbarn berücksichtigt. Die Parameter D, s sind den Kraftkonstanten der oben genannten harmonischen Näherung angepaßt. Die Ergeb-

nisse zeigen, daß die statische Shift, der Beitrag der Kraftkonstanten 3. Ordnung und der Beitrag der Kraftkonstanten 4. Ordnung zur anharmonischen Shift alle von gleicher Größenordnung sind. Wegen der unterschiedlichen Vorzeichen kommt es aber zu Kompensationseffekten bei der Addition, die gegen Fehler in der Theorie sehr empfindlich sind. Doch sind trotz der Näherungen in der Theorie die Resultate für die Frequenzshift und die Linienbreite der optischen Phononen $\omega(\vec{0}, j)$ bei $T = 290\text{K}$ und für die $\vec{q}$ -Abhängigkeit der Phononenfrequenz bei fester Temperatur (200 K, 400 K) befriedigend.

Die Theorie über Anharmonizität und thermische Effekte wurde dann von COWLEY /96/ sowie DOLLING und COWLEY /92/ auf die Elemente C (Diamant), Si und Ge sowie auf GaAs zum Studium thermischer und optischer Eigenschaften angewendet. Die Dispersionsflächen $\omega(\vec{q}, j)$ (vgl. 16a) wurden mit dem Dipol-Approximationsmodell berechnet und den experimentellen Werten bei 296 K bzw. 90 K (Ge) angepaßt. Zur Berechnung der thermischen Shift der Phononen wurde ein axialsymmetrisches Modell für die Kraftkonstanten 3. Ordnung bis zur 1. Schale nächster Nachbarn benutzt, dessen zwei freie Parameter der gemessenen thermischen Ausdehnung über eine Berechnung der Grüneisen-Konstanten $\gamma(\vec{q}, j)$ angepaßt wurden. Die Beiträge der statischen Verschiebung und der Kraftkonstanten 4. Ordnung zur thermischen Shift wurden nicht berechnet. COWLEY /96/ berief sich dabei auf die Erfahrungen mit den Alkalihalogeniden, wo sich diese Beiträge etwa kompensieren. Für vier verschiedene Temperaturen wurden von COWLEY /96/ die Frequenzshift und die Linienbreite der optischen Phononen $\omega(\vec{0}, j)$ bei Diamant, Si und Ge berechnet. Experimentelle Ergebnisse lagen zu dieser Zeit nur für Ge über die thermische Frequenzshift vor, BROCKHOUSE und DASANNACHARYA /98/; sie stimmen mit den Resultaten von COWLEY sehr gut überein.

Diese Ergebnisse von COWLEY wurden später mit Raman-Streuexperimenten geprüft. BORER et al. /99/ beobachteten bei Diamant eine thermische Frequenzshift des optischen Phonons von 13 cm^{-1} im Temperaturbereich 0-1000 K, während COWLEY $3,5 \text{ cm}^{-1}$ angab. Die gemessenen Linienbreiten sind etwa um 35 % größer als die von COWLEY vorausgesagten Linienbreiten. HART et al. /100/ fanden bei Si und RAY et al. /101/ an Ge qualitativ gute Übereinstimmung der gemessenen thermischen Frequenzshift mit den Daten von COWLEY, doch waren die beobachteten Linienbreiten bei Si um den Faktor 0.2 und bei Ge um den Faktor 0.5 kleiner.

Nach (14b) tragen nur solche Prozesse zur Lebensdauer des optischen Phonons $\omega(\vec{0}, j)$ bei, die unter Energie- und Wellenzahlerhaltung ablaufen. Diese Bedingungen schränken die Zahl der möglichen Prozesse stark ein. Wir setzen weiter voraus, daß die optische Schwingung $(\vec{0}, j)$ nur an Schwingungen mit kleineren Phononen koppelt. Dann trägt nur der Term $\sim \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2)$ in (14b) zur Lebensdauer bei, und es gilt:

(17) Zur Linienbreite $\Gamma(\vec{0}, j)$ des optischen Phonons tragen nur die Schwingungen $(\vec{q}_1, j_1), (\vec{q}_2, j_2)$ mit

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 = \vec{0} \quad , \quad \text{also} \quad \vec{q}_1 = -\vec{q}_2 = \vec{q} \quad , \quad \text{und}$$

$$\hbar\omega(\vec{q}, j_1) + \hbar\omega(-\vec{q}, j_2) = \hbar\omega(\vec{0}, j) \quad \text{bei:}$$

$$\Gamma(\vec{0}, j) = \sum_{\vec{q}_1, j_1} \Gamma_{\vec{q}_1, j_1}(\vec{0}) (1 + \bar{n}(\vec{q}_1) + \bar{n}(-\vec{q}_1))$$

$$\Gamma_{\vec{q}_1, j_1}(\vec{0}) = \frac{\pi \hbar}{16 \cdot N \cdot \omega(\vec{0}, j)} \cdot \frac{|U^{(3)}(\vec{0}, \vec{q}, -\vec{q})|^2}{\omega(\vec{q}_1) \omega(-\vec{q}_1)}$$

Es ist $\bar{n} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar \omega}{2 k_B T}$, also ist

$$\Gamma(\vec{0}, j) = 2 \sum_{\vec{q}_{j1}, \vec{q}_{j2}} \Gamma_{\vec{q}_{j1}, \vec{q}_{j2}}(0) \left\{ \coth \frac{\hbar \omega(\vec{q}_{j1})}{2 k_B T} + \coth \frac{\hbar \omega(-\vec{q}_{j2})}{2 k_B T} \right\}.$$

Ein Spezialfall ist die Kopplung der optischen Schwingungen allein an die Schwingungen der j' -ten Dispersionsfläche. Dann ist wegen $\omega(-\vec{q}_{jj'}) = \omega(\vec{q}_{jj'})$:

(18a)

$$\Gamma(\vec{0}, j) = 4 \sum_{\vec{q}_{jj'}} \Gamma_{\vec{q}_{jj'}}(0) \coth \frac{\hbar \omega(\vec{q}_{jj'})}{2 k_B T}.$$

Ersetzen wir die Summe durch ein Integral über alle erlaubten $\vec{q}$ -Vektoren und wenden den Mittelwertsatz an, so gilt

$$\begin{aligned} (18b) \quad \Gamma(\vec{0}, j) &= \Gamma(0) \cdot \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar \omega(\vec{q}_{jj'})}{2 k_B T} \\ &= \Gamma(0) \left(1 + \frac{2}{e^x - 1} \right) \quad \text{mit} \quad x = \frac{\hbar \omega(\vec{0}, j)}{2 k_B T} \end{aligned}$$

$\vec{q}$ ist das effektive $\vec{q}$ des Mittelwertsatzes

$$\begin{aligned} \Gamma(0) &= 8 \int \Gamma_{\vec{q}_{jj'}}(0) d^3 \vec{q} \\ &= \Gamma(0K), \text{ die Linienbreite bei } T = 0K. \end{aligned}$$

Eine Formel der Gestalt (18b) wurde zuerst von KLEMENS /102/ aus einem statistischen Ansatz über die zeitliche Änderung der Besetzungszahl $\bar{n}(\vec{0}, j)$ der optischen Schwingung abgeleitet. KLEMENS schätzte dann den Faktor $\Gamma(0)$ für Si ab und erhielt $\Gamma(0) = 3.7 \text{ cm}^{-1}$ (COWLEY /96/: $\Gamma(0) \approx 11 \text{ cm}^{-1}$), während von HART et al. /100/ durch Extrapolation der gemessenen Linienbreite auf $T = 0K$ ein $\Gamma(0) = 2.1 \text{ cm}^{-1}$ gefunden wurde.

Ein allgemeiner Ausdruck der Gestalt (18b) für die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der optischen Schwingung ($\vec{O}, j$) mit $\Gamma(0)$ als freiem Parameter wurde erfolgreich angewendet von BORER et al. /99/ auf Diamant, HART et al. /100/ auf Si und RAY et al. /101/ auf Ge. Mit der allgemeinen Formel (17) konnte PARK /103/ die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite der optischen Schwingung mit $(\hbar\omega) = 1086 \text{ cm}^{-1}$ von CaCO_3 zwischen 0 und 660 K erklären.

Bei Metallen trägt neben der Phonon-Phonon-Relaxation auch noch die Elektron-Phonon-Relaxation zur Linienbreite bei. Da die Phononen klein gegen die Fermi-Energie sind, nehmen an der Elektron-Phonon-Relaxation nur die Elektronen in Zuständen teil, die in einer Schicht der Dicke $\Delta E = \hbar\omega(\vec{q}, j)$ unterhalb der Fermi-Fläche liegen. Gerade für diese Zustände ist die Zulässigkeit der adiabatischen Näherung unsicher. Die bisherigen Experimente lassen folgende Erklärung der Linienbreite optischer Phononen in einfachen Metallen zu: Die oben entwickelte Theorie der Phonon-Phonon-Relaxation bleibt in Metallen gültig. Die Elektron-Phonon-Relaxation trägt zur Linienbreite mit einem temperaturunabhängigen Beitrag bei. Wir diskutieren die Linienbreite optischer Phononen in Metallen ausführlicher in der Auswertung unseres Experimentes und in Kap. 6.12.

Das Abschätzungsverfahren von KLEMENS /102/ wurde von SAFRAN und LAX /104/ zur Ableitung zweier Formeln für die Temperaturabhängigkeit der Frequenzshift Δ und der Linienbreite Γ optischer Phononen benutzt. Als freie Parameter treten in diesen Formeln ein gemeinsamer Faktor Δ_0 und die Frequenz ω_h der harmonischen Näherung für $T = 0\text{K}$ auf, welche sich aus der in T linearen Hochtemperaturnäherung für $\omega(T)$ durch Extrapolation auf $T = 0\text{K}$ bestimmen läßt. SAFRAN und LAX haben ihre Theorie an Si und Ge getestet. Die Anpassung an die experimentellen Werte ist sehr gut, und das vorausberechnete Verhältnis $\Delta(0)/\Gamma(0)$ ist mit dem aus der Anpassung berechneten Wert konsistent.

Gegen diese Theorie erheben wir Einwände. Die Autoren transformieren den Kopplungsoperator zwischen den optischen und den akustischen Schwingungen in den Fock-Raum (Besetzungszahl-Darstellung) und schätzen die Energieänderung ΔE aufgrund der Einwirkung der optischen Schwingung auf die akustischen Phononen ab. Eine Energieänderung ist dem gesamten Kopplungsoperator zuzuschreiben (im Gegensatz zu Übergangsamplituden), aber SAFRAN und LAX lassen die Beiträge $a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger$, $a_1^\dagger (a_2 a_3^\dagger + a_2^\dagger a_3)$ und $a_1 a_2 a_3$, $a_1 (a_2 a_3^\dagger + a_2^\dagger a_3)$ ohne Begründung weg, obwohl diese von gleicher Größenordnung sind wie die Beiträge $a_1^\dagger a_2 a_3$ und $a_1 a_2^\dagger a_3^\dagger$. Die Autoren vernachlässigen ferner den Beitrag der thermischen Ausdehnung zur Frequenzshift, der z.B. bei Ge bei 600 K etwa 3 cm^{-1} beträgt gegenüber einer totalen Shift von 13 cm^{-1} . Die Theorie von SAFRAN und LAX ist nur auf die anharmonische Shift anwendbar.

Ein empirisches Verfahren zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenz geht von der Grüneisen-Hypothese in der Gestalt (15a) aus.

(19a) Es wird angenommen, daß für $T \rightarrow 0$ der Beitrag der expliziten Anharmonizität zur Phononfrequenz vernachlässigbar klein wird. Dann ist der auf $T = 0 \text{ K}$ extrapolierte Wert der experimentellen Frequenzen die Frequenz $\omega_H(\vec{q}, j)$ der harmonischen Näherung.

(19b) Im Tieftemperaturbereich wird die Phononfrequenz $\omega(\vec{q}, j; T)$ wegen des vernachlässigbaren Beitrags der Anharmonizität allein durch die quasiharmonische Näherung beschrieben.

$$\omega(\vec{q}, j; T) \approx \omega_{QH}(\vec{q}, j; T) = \omega_H(\vec{q}, j) \cdot \exp\left(-\mathcal{J}(\vec{q}, j) \int_0^T \beta dT\right)$$

Die Anpassung an die experimentellen Werte ergibt die Grüneisen-Konstante $\mathcal{J}(\vec{q}, j)$.

(19c) Die Differenz $\omega(T) - \omega_{\text{GH}}(T)$ wird dann der expliziten Anharmonizität zugeschrieben.

POSTMUS et al. /105/ haben nach diesem Verfahren die Temperaturabhängigkeit des optischen Phonons von KBr untersucht. Die Grüneisen-Konstante γ bestimmten sie aus einer Messung der Druckabhängigkeit der Phononfrequenz:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \omega}{\partial p} \right)_T &= \left(\frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \omega \cdot \left(-\frac{V}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial V} \right)_T \cdot \left(-\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \\ &= \omega(\vec{q}, j) \cdot \gamma(\vec{q}, j) \cdot \alpha(T). \end{aligned}$$

Die Autoren erhielten eine sehr gute Anpassung an die experimentellen Ergebnisse bereits allein mit der quasiharmonischen Näherung im Unterschied zu den theoretischen Resultaten von COWLEY /89/ sowie COWLEY und COWLEY /97/. Ebenso zeigten BORER et al. /99/, daß die thermische Shift der Frequenz des optischen Phonons in Diamant der quasiharmonischen Näherung bis zu einer Temperatur von etwa 650 K folgt. Bei höheren Temperaturen ergab die explizite Anharmonizität einen stark wachsenden Beitrag.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Temperaturabhängigkeit der Frequenzen und der Linienbreite optischer Phononen empirisch gut beschrieben werden können. Für ein besseres Verständnis dieser Effekte vom effektiven Ion-Ion-Potential her fehlt es aber noch an experimentellen Daten, auch ist der rechnerische Aufwand sehr groß. Die Kenntnis der expliziten Anharmonizität ist deshalb wichtig, um diesen Effekt in der Theorie der Gitterdynamik von den anderen Einflußgrößen auf die Phononen (siehe 4.1 - 4.4) abtrennen zu können. Das Experiment der Laser-Ramanstreuung an Zn ist von diesem physikalischen Problem her einzuschätzen.

Grüneisen-Konstanten $\gamma(\vec{q}, j)$ sind in den letzten Jahren in einer Reihe von theoretischen Arbeiten berechnet worden. SRINIVASAN und RAO /106/ haben mit einem Tensor-Kraftkonstanten-Modell die

Grüneisen-Konstanten $\chi_{||}$ und $\chi_{\perp}$ für Be, Mg, Zn berechnet. Ihr Modell enthielt Kraftkonstanten 2. und 3. Ordnung. Die Kraftkonstanten 2. Ordnung wurden den gemessenen elastischen Konstanten 2. Ordnung und ausgewählten Phononfrequenzen angepaßt, während die Kraftkonstanten 3. Ordnung den gemessenen elastischen Konstanten 3. Ordnung bei Zn bzw. der Druckabhängigkeit der elastischen Konstanten 2. Ordnung bei Be und Mg angepaßt wurden. Die Autoren verzichteten leider auf eine Veröffentlichung der spezifischen $\gamma(\vec{q}, j)$ -Werte. In der Tabelle II fassen wir die Arbeiten zusammen, in denen die Grüneisen-Konstanten $\gamma(\vec{q}, j)$ über die Volumenabhängigkeit der dynamischen Matrix nach der Methode der Pseudopotentiale berechnet wurden.

TABELLE II	-	Theoretische Grüneisen-Konstanten $\gamma(\vec{q}, j)$
Li, Na, K, Al	-	WALLACE /107/
Li, Na, K, Cs, Rb	-	BERTONI et al. /108/
Al, Pb	-	PRASAD und SRIVASTAVA /109/
Be, Mg, Zn	-	MAURYA und SRIVASTAVA /110/

Die in Tabelle II genannten Autoren haben ihre Ergebnisse an experimentellen Größen, den Koeffizienten der thermischen Ausdehnung und den allgemeinen Grüneisen-Konstanten γ_6 , getestet. Die Übereinstimmung ist angesichts der Ungewißheit der Grüneisen-Hypothese und der Näherungen in den theoretischen Ansätzen für die effektive Ion-Ion-Wechselwirkung befriedigend.

Wir weisen noch darauf hin, daß die hier entwickelte Theorie thermischer Effekte im Tieftemperaturbereich durch den Beitrag der Leitungselektronen zur Freien Energie modifiziert werden muß, siehe z.B. BARRON und MUNN /111/ sowie BARRON /112/.

5. Streuexperimente zur Erforschung der Gitterdynamik

Wir diskutieren nur Einfachstreuprozesse, bei denen höchstens ein Quant ausgetauscht wird. Für die experimentelle Bestimmung der Dispersionsflächen $\omega = \omega(\vec{q}, j)$ durch Streuprozesse stellen wir drei Forderungen auf:

- (1a) Die Wechselwirkung zwischen dem einfallenden Strom $\vec{j}_i$ und dem Kristall muß so beschaffen sein, daß Mehrfachstreuprozesse vernachlässigbar sind und daß die Einfachstreuprozesse mit einfachen Näherungen beschrieben werden können.
- (1b) Die austretenden Ströme $\vec{j}_f$ der Einfachstreuprozesse müssen in Energie und Richtung vom Untergrund trennbar und vom einfallenden Strom unterscheidbar sein.
- (1c) Teilchenenergie und -wellenzahl des einfallenden Stromes müssen mindestens von der Größe der Phononenenergie und -wellenzahl sein, da die Streuprozesse unter der Erhaltung von Energie, Impuls und Wellenzahl ablaufen.

$$\begin{array}{lll}
 \text{Energie} & \hbar\omega_i & = \hbar\omega_f + \hbar\omega(\vec{q}, j) + \hbar\Delta\Omega \\
 \text{Impuls} & \hbar\vec{k}_i & = \hbar\vec{k}_f + \hbar\Delta\vec{K} \\
 \text{Wellenzahl} & \vec{k}_i & = \vec{k}_f + (\vec{q} + \vec{g})
 \end{array}$$

$\hbar\Delta\Omega$, $\hbar\Delta\vec{K}$ sind die Änderungen von Energie und Impuls der Schwerpunktsbewegung.

Wegen der großen Masse des Kristalls ist die Änderung der Schwerpunktsenergie gegen alle anderen Größen in der Bilanzgleichung vernachlässigbar klein, man läßt sie deshalb weg. Zwischen den Erhaltungssätzen von Impuls und Wellenzahl muß unterschieden werden, da die Phononen keinen Impuls haben.

Unter den Bedingungen (1) kommen in der Praxis nur die Streuung mit langsamen Neutronen, Röntgenstrahlung und Laserstrahlung in

TABELLE III Daten der einfallenden Ströme bei Streuexperimenten am Gitter; zum Vergleich: Phononen

	Energie eV	Wellenzahl $k=1/\lambda$ cm^{-1}	Flußdichte Neutronen bzw. Quanten/ $\text{cm}^2 \text{sec}$	Strahldivergenz Winkelminuten
langsame Neutronen	$10^{-2} \dots 1$	$0.3 \dots 3 \cdot 10^8$	$10^6 \dots 3 \cdot 10^7$	≈ 30
Röntgen- strahlung	$4 \cdot 10^3 \dots 40 \cdot 10^3$	$0.3 \dots 3 \cdot 10^8$	$\approx 10^{10}$	< 10
Laser- strahlung	$1.8 \dots 3.1$	$1.4 \dots 2.5 \cdot 10^4$	$\approx 10^{19}$	< 1
Phononen	$0 \dots 0.05$	$0 \dots 2.5 \cdot 10^8$		

Tabelle IV Relativer Energieaustausch, Energieauflösung und Kontrast-Parameter

	Relative Energieübertragung	Energie- Auflösung	Kontrast- Parameter
langsame Neutronen	$0 \dots 1$	≈ 100	$0 \dots 100$
Röntgen- strahlung	$0 \dots 10^{-5}$	$\approx 10^4$	$0 \dots 10^{-1}$
Laser- strahlung	$0 \dots 0.03$	$\approx 7 \cdot 10^3$	$0 \dots 200$

Betracht. Die Tabelle III zeigt für diese drei Methoden die typischen Bereiche der Energie und Wellenzahl der Neutronen bzw. Photonen, die monoenergetischen Flußdichten und die Strahldivergenz. Die Tabelle IV enthält den relativen Energieaustausch, die Energieauflösung und den Kontrast-Parameter KP. Die Bedeutung dieses Parameters ist klar: Bei der inelastischen Streuung ist die Energieänderung ΔE nur meßbar, wenn $KP > 1$ ist.

An den Daten der Tabellen III und IV erkennt man unmittelbar das Leistungsvermögen der drei Streumethoden. Die Streuung mit langsamen Neutronen erfüllt die Bedingungen (1b) und (1c). Die Energie der Neutronen kann zur Messung eines bestimmten Phonons so gewählt werden, daß der Kontrast-Parameter groß gegen Eins ist. Bei geeigneter gegenseitiger Orientierung von einfallendem Strahl, Kristall und Detektor können die Dispersionsflächen über der gesamten Brillouin-Zone systematisch abgetastet werden. Die geringe Energieauflösung ist durch die kleine Flußdichte bedingt, die eine stärkere Monochromatisierung nicht zuläßt.

Bei der Streuung mit Röntgenstrahlen ist dagegen die Energieauflösung sehr hoch, aber wegen der großen Energie der Röntgenquanten reicht sie doch nicht aus, um den Austausch eines Phonons nachweisbar zu machen. Auch mit dieser Methode können die Dispersionsflächen über der gesamten Brillouin-Zone abgetastet werden.

Mit der Streuung von Laserstrahlung kann man wegen der teilweise gültigen Wellenzahlerhaltung nur in der Umgebung des Γ -Punktes der Brillouin-Zone messen. In diesem Gebiet ist die Streuung der Neutronenstreuung geringfügig überlegen, ihr Kontrastparameter ist um den Faktor 2 größer.

Wir beschreiben noch kurz die Streumechanismen. Die Zustände des Kristalls sind gemäß der adiabatischen Näherung Produktzustände aus den Zuständen des Gitters und der Leitungselektronen. Die

Bewegung des Gitters kann wegen des großen Massenverhältnisses Kern-Core $>10^3$ mit derjenigen der Kerne identifiziert werden. Die Integration über die Koordinaten des Kristallschwerpunktes ergibt sofort den Impulserhaltungssatz in der Gestalt einer δ -Distribution: $\delta(\vec{k}_i - \vec{k}_f - \Delta\vec{K})$. Der einlaufende Zustand wird von allen Gitterionen des Kristalls gestreut. Die Phasen der einzelnen Streuwellen sind durch die Bewegung der Gitterionen gegen die Phase des einlaufenden Zustandes verschoben. Bei der kohärenten Überlagerung der einzelnen Streuwellen kommt es wegen der vom Gitter erzeugten Phasenstruktur zu auslaufenden Zuständen mit endlicher Amplitude nur in ganz bestimmten Richtungen (räumliche Phasenstruktur) und mit ganz bestimmten Energien (zeitliche Phasenstruktur).

Die einfachen Metalle sind diamagnetisch, dann besteht die Wechselwirkung der Neutronen mit dem Gitter aus der direkten Wechselwirkung der Neutronen mit den Kernen, sie wird mit dem bekannten Fermi-Potential beschrieben:

$$(2a) \quad V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{M} \sum_{\lambda\mu} b_{\lambda\mu} \delta(\vec{r} - \vec{R}_{\lambda\mu}) .$$

Die Zustände der Core- und Leitungselektronen bleiben praktisch unverändert, über diese Koordinaten kann sofort integriert werden. - Das elektromagnetische Strahlungsfeld koppelt an die elektrischen Ladungen im Kristall an.

$$(2b) \quad W = -\frac{e_0}{mc} \sum_j \vec{A}(\vec{r}_j) \cdot \vec{p}_j + \frac{e_0^2}{2mc^2} \sum_j \vec{A}^2(\vec{r}_j)$$

Die Wechselwirkung mit den Kernladungen kann wegen des großen Kern-Core-Massenverhältnisses $>10^3$ gegen die Wechselwirkung mit den Core-Elektronen vernachlässigt werden. Während im optischen Bereich die beiden Terme in (2b) von gleicher Größenordnung sind, dominiert im Bereich der Röntgenstrahlung wegen

$$(3a) \quad \langle \vec{A}^2 \rangle / \langle \vec{A} \cdot \vec{p} \rangle \sim \omega_{\text{STRAHLUNG}}$$

der $\vec{A}^2$ -Term in der Wechselwirkung. Die Integration über das Strahlungsfeld liefert

$$(3b) \quad \langle \vec{A}^2 \rangle \sim \sum_{\lambda \mu j} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\lambda \mu j} \sim \sum_{\lambda \mu j} \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\lambda \mu} \cdot \exp i \vec{k} \cdot (\vec{r}_{\lambda j} - \vec{r}_{\lambda \mu})$$

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad .$$

Die Faktoren $\exp i \vec{k} \cdot \vec{r}_{\lambda \mu}$ vermitteln die Wechselwirkung mit dem Gitter, die anderen Faktoren den Einfluß der Core-Elektronen auf die Streuung. Da der Zustand der Core-Elektronen praktisch ungeändert bleibt, kann über deren Koordinaten sofort integriert werden.

$$(3c) \quad f_{\mu}(\vec{k}) = \int \rho(\vec{r} - \vec{r}_{\lambda \mu}) \exp i \vec{k} \cdot (\vec{r} - \vec{r}_{\lambda \mu}) d^3r = \int \rho_{\mu}(\vec{r}') \exp i \vec{k} \cdot \vec{r}' d^3r'$$

f_{μ} - Atomformfaktor

$$e_i \rho_{\mu}(\vec{r}') = e_i \sum_j |\varphi_{\mu j}(\vec{r}')|^2 \quad - \quad \text{Ladungsdichte der Core-Elektronen}$$

Die Wechselwirkung mit den Leitungselektronen ist dem Compton-Effekt ähnlich und liefert einen breiten Untergrund um jeden Bragg-Reflex.

Die allgemeine Übergangsamplitude für einen Einfachstreuprozeß wird mit der zeitabhängigen Störungstheorie berechnet. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird über alle Endzustände summiert und über alle Anfangszustände thermisch gemittelt. Die Einzelheiten der Rechnung verfolgt man am besten durch geeignete Kombination von Teilrechnungen in /36/, /37/, /113/, /114/ zusammen mit unseren Vorbemerkungen (2)-(3). Für den differentiellen Wirkungsquerschnitt der kohärenten, inelastischen Neutronenstreuung erhält man:

$$(4) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{k_f}{k_i} \sum_{\vec{q},j} \left| \sum_{\mu} \bar{\Theta}_{\mu} e^{-W_{\mu}} e^{i(\vec{k}-\vec{q}-\vec{g})\vec{R}_{\mu}^0} \frac{\vec{k} \cdot \vec{e}_{\mu}(\vec{q},j)}{\sqrt{M_{\mu}}} \right|^2 \frac{\hbar \omega(\vec{q},j) \langle n+1 \rangle_T}{\omega(\vec{q},j)^2}$$

$\bar{\Theta}_{\mu}$ - über alle $\vec{R}_{\mu}^0$ -Gitterplätze gemittelte Streulänge

$e^{-W_{\mu}}$ - Debye-Waller-Faktor

$$W_{\mu} = \left| \langle \vec{k} \cdot \vec{u}_{\mu} \rangle_T \right|^2 = \frac{\hbar}{N} \sum_{\vec{q},j} \frac{(\vec{k} \cdot \vec{e}_{\mu}(\vec{q},j))^2}{M_{\mu} \omega(\vec{q},j)} \cdot \frac{1}{2} \coth \frac{\hbar \omega(\vec{q},j)}{2k_B T}$$

Im Fall der Anti-Stokes-Streuung ist $\langle n+1 \rangle_T$ durch $\langle n \rangle_T = \left(\exp \frac{\hbar \omega(\vec{q},j)}{k_B T} - 1 \right)^{-1}$ zu ersetzen.

Die drei Erhaltungssätze werden durch drei δ -Distributionen in der Übergangsamplitude beschrieben. Die Abhängigkeit des differentiellen Wirkungsquerschnitts vom Skalarprodukt $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\mu}(\vec{q},j)$ läßt durch Messungen der Streuintensität Schlüsse auf den Polarisationsvektor zu, siehe BROCKHOUSE et al. /115/ sowie CHESSER und AXE /116/.

Den differentiellen Wirkungsquerschnitt für die Streuung mit Röntgenstrahlung erhält man aus (4), wenn man die Streulänge $\bar{\Theta}_{\mu}$ durch den Atomformfaktor $f_{\mu}(\vec{k})$ ersetzt. Mit der Methode der Streuung von Röntgenstrahlen werden wegen der zu geringen Energieauflösung die Phononen-Dispersionskurven nur in ausgewählten Symmetrierichtungen bestimmt, in denen die Phononen-Polarisationsvektoren $\vec{e}_{\mu}(\vec{q},j)$ aus gruppentheoretischen Überlegungen bekannt sind. Dann trägt bei geeigneter Streugeometrie wegen der Erhaltungssätze und des Faktors $\vec{k} \cdot \vec{e}_{\mu}(\vec{q},j)$ im differentiellen Wirkungsquerschnitt z.B. bei kubischen Kristallen nur ein Phonon zur inelastischen Streuung bei. Dieses Phonon kann dann aus dem Intensitätsverhältnis der inelastischen zur elastischen Streustrahlung berechnet werden. Diese Methode ist dann von entscheidender Bedeutung, wenn die inelastische, kohärente Neutronstreuung nicht anwendbar ist. Dieser Fall tritt ein, wenn der Wirkungsquerschnitt

der inelastischen, inkohärenten Neutronstreuung dominiert (z.B. bei Vanadium, /117/) oder der Neutronen-Absorptionsquerschnitt hoch ist (z.B. bei Cadmium, /118/).

Für schwach absorbierende Kristalle wird der vibronische Raman-Effekt in der zeitabhängigen Störungstheorie als ein Effekt dritter Ordnung beschrieben. Die Elektronen haben in diesem Modell die Funktion eines Energieübertragungssystems zwischen dem optischen Strahlungsfeld und dem Kernsystem (dem Gitter), so daß Anfangs- und Endzustand des Elektronensystems praktisch gleich sind.

(5) Modell der vibronischen Ramanstreuung:

- (a) Das Strahlungsfeld gibt ein Photon an das Elektronensystem ab.
- (b) Das Elektronensystem tauscht ein Phonon mit dem Gitter aus.
- (c) Das Elektronensystem gibt ein Photon an das Strahlungsfeld ab.

Summation über alle Permutationen (a), (b), (c). Nebenbedingung: Anfangs- und Endzustand des Elektronensystems sind gleich.

LOUDON /119/ hat auf der Basis dieses Modells die Raman-Streuung an Kristallen studiert. Diese Theorie ist jedoch auf stark absorbierende Kristalle und auf Metalle wegen der komplexen Dielektrizitätskonstanten nicht anwendbar, denn sie setzt eine konstante Amplitude des Strahlungsfeldes über den gesamten Kristall voraus. Nach den makroskopischen Maxwell-Gleichungen wird in Metallen die räumliche Ausdehnung eines optischen Strahlungsfeldes auf einen Bereich mit dem typischen Radius δ ($\approx 10^{-6}$ cm) beschränkt. Entsprechend ist die Eindringtiefe eines äußeren Strahlungsfeldes $\approx \delta$ (Skintiefe), und das Strahlungsfeld ist im Inneren des Metalls

im allgemeinen nicht mehr transversal.

Eine spezielle Theorie für den vibronischen Raman-Effekt in Metallen wurde von MILLS et al. /120/ publiziert. Die Autoren entwickelten die komplexe Dielektrizitätskonstante nach den Amplituden $A(\vec{q}, j)$ der Gitterschwingungen

$$(6a) \quad \epsilon(\vec{k}, \omega) = \epsilon_0(\vec{k}, \omega) + \sum_{\vec{q}, j} \frac{\partial \epsilon}{\partial A(\vec{q}, j)} A(\vec{q}, j)$$

und berechneten das gestreute Strahlungsfeld mit der klassischen Elektrodynamik. Die einzelnen Rechnungen sind von den Autoren sehr ausführlich dargestellt worden, wir gehen deshalb nicht darauf ein und notieren nur die Ergebnisse.

(6b) Ein Wellenzahlerhaltungssatz gilt nur für die Komponenten parallel zur Oberfläche:

$$\vec{k}_i^{\parallel} = \vec{k}_f^{\parallel} + \vec{q}^{\parallel}.$$

Die Komponenten $k^{\perp}$ der Wellenzahlvektoren des Strahlungsfeldes senkrecht zur Oberfläche haben im Innern des Metalls einen Imaginärteil

$$k^{\perp} = k_1^{\perp} + i k_2^{\perp}, \quad \frac{2\pi}{k_2^{\perp}} = \delta \quad \text{Skintiefe.}$$

Der differentielle Wirkungsquerschnitt der Einfachstreuung hat die Gestalt

$$\begin{aligned} \frac{d^2 G}{d\Omega dE} &= \frac{1}{\hbar} \frac{V}{(2\pi)^3} \left(\frac{\omega_0}{c} \right)^4 \cos \Theta_f \int \frac{d q^{\perp}}{2\pi} \frac{\langle |A(\vec{q}, j)|^2 \rangle_{\tau}}{(\vec{k}_{zi}^{\perp} + \vec{k}_{zf}^{\perp})^2 + (q^{\perp} + k_{zi}^{\perp} + k_{zf}^{\perp})^2} \\ &\times \frac{\Gamma(\vec{q}, j)}{\Gamma(\vec{q}, j)^2 + (\omega - \omega(\vec{q}, j))^2} \cdot g(\Theta_i, \vec{k}_i, \frac{\partial \epsilon}{\partial A(\vec{q}, j)}) \end{aligned}$$

θ_i, θ_f - Winkel zwischen $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ gegen die Flächennormale außerhalb des Metalls,

$\mathcal{G}$ - Geometriefaktor, er ist proportional N^{-1} (Zahl der Bravais-Zellen).

Typische Größen für optische Strahlungsfelder sind $k_1^\perp \approx 10^4 \text{ cm}^{-1}$, $k_2^\perp \approx 10^6 \text{ cm}^{-1}$, und es ist $q_{\text{MAX}} \approx 5 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-1}$ (Faktor 2π wurde in allen drei Fällen weggelassen!). Man sieht sofort, daß zur inelastischen Streuung im wesentlichen nur Phononen mit

$$(6c) \quad |q^\perp| \lesssim 3 \cdot (10^6 + 10^6) \text{ cm}^{-1} \approx \frac{1}{10} q_{\text{MAX}}$$

beitragen. Das sind die Phononen eines schmalen Streifens auf jeder Dispersionsfläche in Richtung $\vec{q}^\perp$, dessen Länge etwa 1/10 der Maximalausdehnung der Brillouin-Zone beträgt. Die Gitterschwingungen modulieren die Amplitude der Streustrahlung, es entstehen im Frequenzspektrum symmetrisch um die elastisch gestreute Strahlung für jede Dispersionsfläche zwei Seitenbänder, deren Zentralfrequenz und Breite vom Gradienten der Dispersionsfläche in Richtung $\vec{q}^\perp$ abhängen.

Die im Geometriefaktor enthaltenen Ableitungen der Dielektrizitätskonstanten wurden von SWANSON und MARADUDIN /121/ für Be, Mg und Zn auf mikroskopischer Grundlage berechnet. Die Realteile der Ableitungen zeigen deutlich ausgeprägte Maxima, für Be bei 4 eV ($32\,000 \text{ cm}^{-1}$) und für Mg, Zn bei 2 eV ($16\,000 \text{ cm}^{-1}$).

Für den Fall eines kleinen Gradienten der Dispersionsfläche in Richtung $\vec{q}^\perp$ läßt sich die Lorentzfunktion durch ihren Wert für $\vec{q} = \vec{0}$ abschätzen. Dann kann die Integration ausgeführt werden:

$$(7) \quad \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{1}{2\pi} \frac{V}{(2\pi)^2} \left(\frac{\omega_0}{c}\right)^4 \cos\theta_f \frac{\langle |A(\vec{0}, j)|^2 \rangle_\tau \cdot \Gamma(\vec{0}, j)}{\Gamma(\vec{0}, j)^2 + (\omega - \omega(\vec{0}, j))^2} \cdot \mathcal{G} \cdot \frac{1}{k_{2i}^\perp + k_{2f}^\perp}$$

$$\delta = \frac{2}{k_{2i}^\perp + k_{2f}^\perp} = \text{Skintiefe}.$$

Wegen $\mathcal{G} \sim \frac{1}{N}$ hängt der Wirkungsquerschnitt nicht vom Probenvolumen ab!

6. Bisherige Experimente zur Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenz und -linienbreite in Metallen.

Wir fassen in diesem Kapitel alle uns bekannten experimentellen Studien zur Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz und -linienbreite bibliographisch zusammen. Wir geben auch diejenigen theoretischen Arbeiten an, in denen solche Experimente ausgewertet werden. Zu jedem Element geben wir die Schmelztemperatur T_M und die Raumgruppe an. 6.1 bis 6.10 beziehen sich auf Streuexperimente mit langsamen Neutronen, 6.11 auf die Raman-Streuung.

6.1 Aluminium $T_M = 659^\circ\text{C}$ Raumgruppe: O_h^5 (fcc)

LARSSON et al. /122/

Die Autoren publizierten Dispersionskurven in (310)-Richtung für $T = 293, 387, 486, 700, 793$ K. Für vier $q/q_{\max}$ -Werte wurde die Temperaturabhängigkeit der Phononfrequenz zwischen 300 und 900 K dargestellt, sie ist im gesamten Bereich linear. - Die publizierten 1-Phonon-Spektren (bei $q/q_{\max} = \text{const.}$ für $T = 293, 486, 700, 854, 923$ K) zeigen keine Asymmetrie, die Linienbreite wächst mit der Temperatur.

STEDMAN und NILSSON /123/

Phononfrequenz und -linienbreite wurden bei 80 und 300 K für die Dispersionszweige in (111)-, (200)- und (220)-Richtung gemessen. Die Autoren können anhand der gemessenen Dispersion die größeren Linienbreiten in bestimmten $q/q_{\max}$ -Bereichen mit der Relaxation in zwei Phononen der (111)-Richtung erklären.

GILAT und NICKLOW /124/

Die Autoren benutzten Daten verschiedener Autoren für 80 und 300 K in den Hauptsymmetrie-Richtungen. Den Daten wurden AS-Kraftkonstanten-Modelle angepaßt.

SANDSTRÖM und HÖGBERG /125/
KOEHLER et al. /126/

In diesen Arbeiten wurden die Daten von STEDMAN und NILSSON ausgewertet. Die Autoren benutzten Modellpotentiale, welche den Dispersionskurven bei 80 K angepaßt wurden. Mit diesen Potentialen wurden die Shift der Phononfrequenz und die Änderung der Linienbreite beim Übergang von 80 nach 300 K berechnet.

6.2 Blei $T_M = 327.4^\circ\text{C}$ Raumgruppe O_h^5 (fcc)

BROCKHOUSE et al. /127/

Die Autoren publizierten Messungen der Phononendispersion bei $T = 100, 425$ K in verschiedenen Symmetrierichtungen. Die ersten vier Fourierkoeffizienten der Dispersion der transversalen Phononen in (100)-Richtung wurden als Funktionen der Temperatur dargestellt. Die publizierten 1-Phonon-Spektren bei $T = 100, 213, 295, 425$ K zeigen keine Asymmetrie.

STEDMAN et al. /128/

Die Phononendispersion in den Hauptsymmetrierichtungen wurde bei $T = 80, 300$ K gemessen. Für $T = 300$ K wurden auch die Linienbreiten angegeben.

MIKHAILOV et al. /129/

Frequenz und Linienbreite der transversalen Phononen in (111)-Richtung wurden für $T = 4.2, 20.4, 78, 300$ K gemessen. Untersucht wird ein Einfluß des Überganges in die supraleitende Phase auf die Gitterdynamik ($T_c = 7.18$ K). Die Ergebnisse entsprechen qualitativ denjenigen von SHIRANE et al. /126/ bei Nb für ein analoges Experiment.

6.3 Cadmium $T_M = 321^\circ\text{C}$ Raumgruppe D_{6h}^4 (hcp)

CHERNYSHOV et al. /130/

Die Phononen-Dispersionszweige T_3, T'_3 wurden bei 90 und 300 K gemessen. Die Autoren publizierten die relative thermische Shift der Phononfrequenzen zwischen 90 und 300 K.

6.4 Kalium $T_M = 63.2^\circ\text{C}$ Raumgruppe O_h^9 (bcc)

BUYERS und COWLEY /131/

Die Autoren haben sechs Dispersionszweige bei 9, 92, 215, 299 K gemessen, die Ergebnisse sind tabelliert. Den Werten bei 9 K wurde ein Modellpotential angepaßt, mit dem die statische und die anharmonische Shift sowie die Änderung δT der Linienbreite berechnet wurden. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ist bzgl. der Shift bei tiefen Temperaturen gut, die berechneten Änderungen der Linienbreite sind um den Faktor 0.5 zu klein.

DUESBERG et al. /132/

Die Autoren benutzten die Daten von BUYERS und COWLEY und wendeten die SC-Methode der Gitterdynamik an (Kap. 10). Die berechneten Dispersionskurven in den Haupt-Symmetrie-

richtungen für 9 und 299 K zeigen auch die quasiharmonische Näherung. Die Ergebnisse für die thermische Shift der Phononfrequenz sind etwas besser als die bei BUYERS und COWLEY, die berechneten Änderungen der Linienbreite sind ebenfalls um den Faktor 0.5 zu klein.

6.5 Kupfer $T_M = 1083^{\circ}\text{C}$ Raumgruppe O_h^5 (fcc)
NICKLOW et al. /133/

Die Phononendispersion in den Hauptsymmetrierichtungen wurde bei 49 und 300 K gemessen, die Ergebnisse sind tabelliert. Der Phononendispersion wurde ein AS-Kraftkonstanten-Modell (6 Schalen nächster Nachbarn) bei 49 und bei 300 K angepaßt.

6.6 Natrium $T_M = 97,82^{\circ}\text{C}$ Raumgruppe O_h^9 (bcc)
GLYDE und TAYLOR /134/

Es wurden die Daten verschiedener Quellen zusammengestellt ($T = 90, 215, 296$ K) und ausgewertet. Die Autoren benutzten die SC-Methode (Kap. 10) der Gitterdynamik und berechneten die Phononfrequenz und -linienbreite für die (110)-Richtung für $T = 5, 90, 160, 296, 361$ K. Die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen thermischen Shift ist gut, die berechneten Linienbreiten sind um den Faktor 0.5 bis 0.3 zu klein.

6.7 Niob $T_M = 3468^{\circ}\text{C}$ Raumgruppe O_h^9 (bcc)
POWELL et al. /135/

Die Phononendispersion wurde in den Hauptsymmetrierichtungen bei $T = 296, 700, 900, 1030$ K gemessen. Gegenstand der Arbeit

ist die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit gewisser Anomalien in der Phononendispersion. Für den Dispersionszweig Δ_5 wird die Temperaturabhängigkeit der ersten vier Fourierkoeffizienten zu reduzierten Vektoren $q/q_{\max}$ dargestellt.

SHIRANE et al. /136/

Die Autoren untersuchten den Einfluß des Überganges in die supraleitende Phase ($T_c = 9.2$ K) auf die Linienbreite der Phononen in (011)-Richtung (TA_2 -Zweig). Für $\hbar\omega < 2\Delta$ (Gap) nimmt die Linienbreite ab, für $\hbar\omega > 2\Delta$ nimmt die Linienbreite bei fallender Temperatur am Sprungpunkt zu.

6.8 Nickel $T_M = 1455^\circ\text{C}$ Raumgruppe O_h^5 (fcc)

De WITT und BROCKHOUSE /137/

Die Phononendispersion wurde in den Hauptsymmetrierichtungen für $T = 22, 300, 400^\circ\text{C}$ gemessen, die Daten für $T = 300^\circ\text{C}$ wurden nicht publiziert. Eine Änderung der Phononendispersion am Curie-Punkt ($T_c = 358^\circ\text{C}$) wurde nicht festgestellt. Der Phononendispersion bei $T = 22^\circ\text{C}$ und bei $T = 400^\circ\text{C}$ wurden Tensor-Kraftkonstanten-Modelle (5 Schalen nächster Nachbarn) angepaßt.

6.9 Palladium $T_M = 1550^\circ\text{C}$ Raumgruppe O_h^5 (fcc)

MILLER und BROCKHOUSE /138/

Die Autoren untersuchten die Temperaturabhängigkeit einer Anomalie der Dispersionskurve in (011)-Richtung: Messungen der Dispersion bei $T = 85, 120, 296, 673$ K. Die Temperaturabhängigkeit der Phononenfrequenz wurde nicht ausgewertet.

6.10 Zink

$T_M = 419.5^\circ\text{C}$

Raumgruppe D_{6h}^4 (hcp)

CAGLIOTTI et al. /139/

Die Autoren untersuchten das Crossing der optischen Σ_4 - und der akustischen Σ_1 -Dispersionskurve bei $T = 80$ K und $T = 620$ K. Ein Einfluß des Crossings auf die Frequenz oder die Linienbreite der Phononen $\hbar\omega(\vec{q}, j)$ bei Variation von $\vec{q}$ wurde nicht festgestellt. Es wurde die Phononfrequenz des transversal-optischen Phonons bei $\vec{q}=\vec{0}$ (Γ_5^+) als Funktion der Temperatur gemessen, die Daten wurden nicht analysiert. Für dieses Phonon behaupten die Autoren, eine Feinstruktur für $T > 500$ K gefunden zu haben.

6.11 Bi, Mg, Cd, Zn (Raman-Streuung)

GRANT et al. /140/

Die Frequenz und Linienbreite des transversal-optischen Phonons ($\vec{q}=\vec{0}$) wurde bei $T = 2.4, 80, 300$ K gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite wurde aus einem temperaturunabhängigen Beitrag der Elektron-Phonon-Kopplung und einem temperaturabhängigen Beitrag der Phonon-Phonon-Kopplung nach 4.5 (18b) berechnet.

6.12 Zusammenfassung

Aus den bisherigen Experimenten ergibt sich folgendes Bild: Die Temperaturabhängigkeit der Frequenz und Linienbreite der Phononen wurde bisher für drei Metalle, Na, K, Al, nach den in 4.5 entwickelten Vorstellungen diskutiert. Bei allen drei Metallen wurde eine explizite Anharmonizität im Bereich hoher Temperaturen nachgewiesen. Jedoch ließen sich bei Na und K der Absolutwert und die Temperaturabhängigkeit der Linienbreiten bisher nicht verstehen,

die berechneten Linienbreiten sind etwa um den Faktor 0.5 kleiner als die experimentell beobachteten. Als Fehlerquelle der Messung der Linienbreiten wird in den experimentellen Arbeiten übereinstimmend die mangelhafte Kenntnis der Response-Funktion des Neutronen-Spektrometers und der tatsächlichen Linienform des Signals der Einfachstreuung genannt. Wegen dieser Unsicherheit ist die Entfaltung der gemessenen Spektren schwierig. Seitens der Theorie (/131/, /132/) werden zur Erklärung der größeren Linienbreite Beiträge von Anharmonizitäten höherer Ordnung und von der Streuung der Phononen an Gitterfehlstellen genannt.

Ein Einfluß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung auf die Linienbreite der Phononen gilt seit dem Nachweis der Änderung der Linienbreite beim Übergang in die supraleitende Phase durch SHIRANE et al. /135/ an Nb, AXE und SHIRANE /141/ an Nb₃Sn und MIKHAILOV et al. /129/ an Pb als experimentell gesichert. Bei diesem Übergang nimmt die Linienbreite der Phononen mit $\hbar\omega < 2\Delta$ ab, weil ihre Energie kleiner ist als die Bindungsenergie der Cooper-Paare. Die Linienbreite der Phononen mit $\hbar\omega > 2\Delta$ nimmt zu, entsprechend der größeren Zustandsdichte an der Fermi-Fläche. Die Abhängigkeit von der elektronischen Struktur ist damit bewiesen.

Die theoretische Arbeit von ELLIOT und STERN /141/ ist qualitativ, zeigt aber, daß der Beitrag der Elektron-Phonon-Relaxation zur Linienbreite in guter Näherung temperaturunabhängig ist. Quantitativ wurde dieser Beitrag zum ersten Mal von BJÖRKMÄN et al. /142/ für die Phononen in Aluminium berechnet und mit den experimentellen Daten für 80 K von STEDMAN und NILSSON /123/ verglichen. Der berechnete Beitrag betrug in allen Hauptsymmetrie-Richtungen etwa 20 % der gesamten Linienbreite. Für das gleiche System, Al bei 80 K, haben später HANKE und BROSS /143/ den Beitrag der Elektron-Phonon-Relaxation neu berechnet. Die Autoren publizierten ihre Ergebnisse sehr übersichtlich in graphischen Darstellungen; die von ihnen berechneten Beiträge

zur Linienbreite liegen etwa bei 40 % der gesamten Linienbreite. Die von JAIN und JAIN /144/ berechneten Beiträge zeigen im Gegensatz zu allen anderen Rechnungen sehr starke Strukturen und bestimmen bei Al zum Teil die gesamte Linienbreite. - In ihrer Arbeit über die Gitterdynamik von Kalium haben BUYERS und COWLEY /131/ auch den Beitrag der Elektron-Phonon-Relaxation zur Linienbreite untersucht. Nach ihren Ergebnissen ist der Beitrag dieser Relaxation klein gegen den Beitrag der Phonon-Phonon-Relaxation und in guter Näherung temperaturunabhängig.

Daß die Elektron-Phonon-Relaxation in guter Näherung temperaturunabhängig ist, leitet man leicht aus dem allgemeinen Ergebnis von HANKE und BROSS /143/ ab, das formal die Gestalt

$$(1a) \quad \Gamma_{E-PH} \sim k_B \cdot T \log \frac{1 + \exp(\frac{\alpha + \beta}{k_B \cdot T})}{1 + \exp(\frac{\alpha - \beta}{k_B \cdot T})}$$

hat. Die Abschätzung der Konstanten für den Fall eines optischen Phonons ($\vec{q} = \vec{0}$) der Energie 70 cm^{-1} und Temperaturen $\leq 700 \text{ K}$ ergibt:

$$(1b) \quad \alpha \approx 10^{-11} \text{ erg}, \quad \beta \approx 10^{-15} \text{ erg}, \quad k_B \cdot T < 10^{-13} \text{ erg}$$

$$\frac{\alpha \pm \beta}{k_B \cdot T} \geq 100$$

$$\Gamma_{E-PH} \sim k_B \cdot T \log \frac{\exp(\frac{\alpha + \beta}{k_B \cdot T})}{\exp(\frac{\alpha - \beta}{k_B \cdot T})} = 2\beta, \text{ unabhängig von } T.$$

Für die Temperaturabhängigkeit der Phonon-Linienbreite für Phononen einfacher Metalle gilt nach den bisherigen Ergebnissen

$$(2) \quad \Gamma(\vec{q}, j; T) = \Gamma_{E-PH} + \Gamma_{PH-PH}(T),$$

wobei die Phonon-Phonon-Relaxation mit den Formeln aus 4.5. zu berechnen ist.

7. Diskussion des Experiments und physikalische Eigenschaften von Zink

Im Experiment wurde der Raman-Effekt an Metallen bereits 1968 von FELDMAN et al. an Be, AuAl_2 /145a/ sowie an Bi, Mg, Zn /145b/ beobachtet. Später wurde der Raman-Effekt auch an Cd (GRANT et al. /140/) nachgewiesen. Für die Interpretation dieser Signale als vibronischen Raman-Effekt sprechen folgende Fakten:

- (1a) Die experimentell gemessene Phononendispersion (siehe Quellenangabe zu Tabelle V) ist im Gebiet $|\vec{q}| < |\vec{q}_{\text{max}}/10|$ hinreichend flach, so daß die Voraussetzungen von 5. (7) erfüllt sind, der Wirkungsquerschnitt ist nur für den Austausch eines Phonons bei $\vec{q}=\vec{0}$ wesentlich von Null verschieden. Der bei der Laser-Ramanstreuung beobachtete Energieabstand zwischen dem Raman-Signal und der Laserstrahlung entspricht der Energie eines Phonons bei $\vec{q}=\vec{0}$, siehe Tabelle V.
- (1b) Die nach der Gruppentheorie verbotenen Raman-Prozesse bei $\vec{q}=\vec{0}$ werden im Experiment auch nicht beobachtet. Das sind die longitudinal-optischen Phononen (Symmetrie Γ_3^+) der Metalle Be, Mg, Zn, Cd.

Für die Experimente mit der Laser-Ramanstreuung an einfachen Metallen ergeben sich aus der Diskussion der gegenwärtigen Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Frequenz und Linienbreite der Phononen die folgenden Aufgaben:

- (2a) Messung der Frequenz und der Linienbreite der transversal optischen Phononen in den Metallen Be, Mg, Zn, Cd für Temperaturen bis zum Schmelzpunkt. Für den Tieftemperaturbereich liegen Daten vor, siehe GRANT et al. /140/ für Mg, Zn, Cd bei $T = 2.5, 80, 300 \text{ K}$.

Tabelle V - Physikalische Daten von Be, Mg, Zn, Cd

c, a	-	Gitterkonstanten mit Bezugstemperatur (T)	/147/
		Umrechnung: $1 \text{ kX} = (1.002063 \pm 7 \cdot 10^{-7}) \text{ \AA}$	/148b/
T _C	-	Sprungtemperatur der Supraleitung	/149/
β	-	Volumen-Ausdehnungskoeffizient bei 300 K	/150/
T _M	-	Schmelzpunkt	/150/

	Be	Mg	Zn	Cd
c in $\text{\AA}$	3.5834	5.2107	4.9470	5.6170
a in $\text{\AA}$	2.2857	3.2095	2.6650	2.9789
c/a	1.5677	1.6235	1.8563	1.8856
T in K	298	298	298	294
T _C in mK	26	17	875	560
β in grad^{-1}	$33 \cdot 10^{-6}$	$75 \cdot 10^{-6}$	$90 \cdot 10^{-6}$	$93 \cdot 10^{-6}$
T _M in $^{\circ}\text{C}$	1283	649.5	419.4	321

Energie der TO-Phononen bei T = 80, 300 K in cm^{-1}

N - Neutronenstreuung, Quellen sind einzeln angegeben

R - Ramanstreuung /140/

80 K R	-	126 ± 2	76.0 ± 0.5	42.7 ± 1
80 K N	-	-	76.5 ± 0.3 /165/	50 ± 5 /118/
300 K R	455 ± 8	122 ± 2	72.0 ± 0.5	40.0 ± 1.5
300 K N	460 /151/	124 /152/	73.5 ± 2.5 /163/	41.0 ± 1 /130/

- (2b) Analyse der thermischen Shift der Phononfrequenz nach den Beiträgen der statischen und der anharmonischen Shift.
- (2c) Analyse der Linienbreite des Phonons nach den Beiträgen der Phonon-Phonon- und der Elektron-Phonon-Relaxation.

An Beryllium konnte von uns kein Ramansignal beobachtet werden, Andererseits liegt neben der Arbeit von FELDMAN et al. /145a/ noch eine zweite Publikation über ein unabhängiges, erfolgreiches Raman-Experiment an Beryllium vor: FRAAS und PORTO /146/. Von den anderen drei in Betracht kommenden Metallen, Mg, Zn, Cd haben wir Zink ausgewählt. Das Raman-Signal von Zink hat ein etwa dreimal größeres Signal-Rausch-Verhältnis als die Signale von Mg und Cd, so daß bei den Hochtemperaturmessungen mit dem Ofen trotz einer gegenüber Tieftemperaturmessungen mit dem Kryostaten schlechteren Streugeometrie des Experiments und einer schlechteren Oberflächenqualität der Probe noch am sichersten ein Signal zu erwarten war.

Ebenso wie die ersten Elemente Be und Mg der 2. Hauptgruppe des Periodischen Systems der Elemente haben Zn und Cd, die ersten Elemente der 2. Nebengruppe, ein hexagonales Bravais-Gitter mit der Raumgruppe D_{6h}^4 ($P6_3/mmc$) /147/. Die Gitterstruktur dieser vier Elemente weicht jedoch von der Struktur einer hexagonal dichtesten Kugelpackung ab, bei der das Verhältnis der Gitterkonstanten $c/a = (8/3)^{1/2}$ ist. Bei den Hauptgruppen-Elementen Be und Mg ist das Verhältnis c/a kleiner, bei den Nebengruppen-Elementen Zn und Cd größer als bei der dichtesten Kugelpackung, siehe Tabelle V.

Die Symmetrien eines Gitters mit der Raumgruppe D_{6h}^4 sind beschrieben bei WARREN /8/ sowie in den Internationalen Tabellen der X-Ray Kristallographie /148a/, welche auch die Lagen äquivalenter Punkte enthalten. Wir notieren hier nur die Struktureigenschaften der von den oben genannten Metallen aufgebauten Gitter:

(3a) Das Gitter ist aus parallelen, hexagonal dichtest gepackten Schichten A und B aufgebaut, deren Punktlage nach Projektion auf die $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ -Ebene die Abb. 4 zeigt. Die Schichten sind orthogonal zur c-Achse in der Reihenfolge ...ABAB... angeordnet, der Abstand der Schichten A und B ist die halbe Gitterkonstante c.

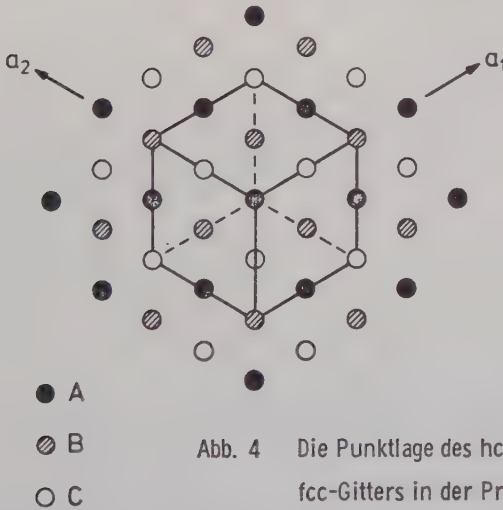


Abb. 4 Die Punktlage des hcp- und des fcc-Gitters in der Projektion auf die a_1, a_2 - Ebene des hcp - Gitters

(3b) Die Bravais-Einheitszelle, siehe Abb. 5, enthält zwei Atome in äquivalenten Punkten mit der Symmetrie D_{3h} ($\bar{6}m2$). Die Koordinaten dieser Punkte bzgl. des hexagonalen Achsensystems sind

$$\left(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}\right), \quad \left(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}\right).$$

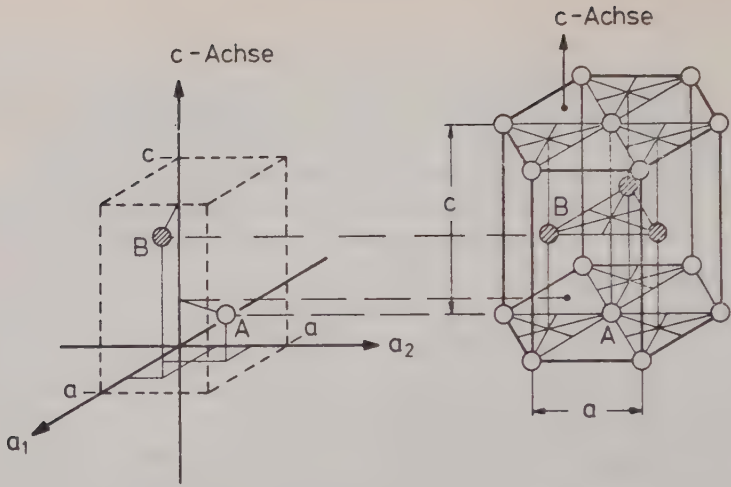


Abb. 5 Bravais-Zelle und kristallographische Einheitszelle von Zn

Eine andere Kristallstruktur entsteht, wenn auch die Punktlage C der Abb. 4 als Netzebene des Gitters auftritt und die Schichten in der Reihenfolge ...ABCABC... angeordnet sind. Ein solches Gitter ist im allgemeinen rhomboedrisch mit der Raumgruppe $D_{3d}^5(R\bar{3}m)$, und diese Struktur nimmt Hg an, das auf Cd folgende, dritte Element der 2. Nebengruppe. Beim Übergang dieser Struktur in die dichteste Kugelpackung geht der Gittertyp in ein kubisch flächenzentriertes Gitter mit der Raumgruppe $O_h^5(Fm\bar{3}m)$ über. Ein solches Gitter wird von den auf Mg folgenden Elementen Ca und Sr der 2. Hauptgruppe aufgebaut.

Berechnungen der Strukturenergie (vgl. 4.1.), um die Bevorzugung der hcp-Struktur bei Be, Mg, Zn, Cd gegenüber den kubischen Gittern und die c/a-Verhältnisse dieser Metalle zu verstehen, wurden zuletzt von WILLIAMS und APPAPILAI /63b/ sowie von HAFNER und NOWOTNY /64/ durchgeführt. Während die hcp-Struktur von der

Theorie richtig vorausgesagt wird, besteht zwischen den berechneten und den gemessenen c/a-Verhältnissen keine Übereinstimmung.

Wir wenden uns nun speziell dem Zink zu. Das freie Zink-Atom hat die Elektronenkonfiguration:



Bei dem benachbarten Kupfer, welches nur ein 4s-Elektron hat, kommt es im Metall wegen der Überlappung des d-Bandes mit dem sp-Band /153/ zu einer erheblichen Abweichung der elektronischen Struktur vom Modell freier Elektronen. Deutliches Zeichen dieser Abweichung ist der Kontakt der Fermi-Fläche mit dem Rand der Brillouin-Zone. Um die Frage zu entscheiden, ob Zn als ein einfaches Metall im Sinne von 3.3. betrachtet werden kann, ist nach den Ergebnissen für Cu die Untersuchung der Lage des d-Bandes in Zn wichtig.

Nach Messungen von McLACHLAN et al. /154/ mit der Methode der Vakuum-UV Photoelektronen-Spektroskopie betragen die Bindungsenergien E_B^F der d-Elektronen im Zn-Metall relativ zur Fermi-Kante:

$$(4b) \quad E_B^F (3d_{5/2}) = -9.8 \text{ eV}, \quad E_B^F (3d_{3/2}) = -10.4 \text{ eV} .$$

LEY et al. /155/ haben aus einer Analyse der Daten über die am freien Atom und im Metall gemessenen Bindungsenergien die energetische Lage der tatsächlichen Core-Energien relativ zur Fermi-Kante abgeschätzt zu

$$(4c) \quad E (3d\text{-Core}) \approx -15 \text{ eV} ,$$

das entspricht einer Polarisierungs-Shift (vgl. 3.3.(4)) von $\Delta E_p \approx +5$ eV. Aus der von den Autoren angegebenen Austrittsarbeit für Zn-Metall von $\Phi_A = 3.7$ eV und dem energetischen Mittel des 3d-Multipletts des freien Atoms $E_A = -21.3$ eV folgt eine Coulomb-Shift von $\Delta E_c = (+21.3 - 15. - 3.7)$ eV = +2.6 eV.

(4d)	d-Band:	Polarisierungsshift	$E_p = +5$ eV
		Coulombshift	$E_c = +2.6$ eV

Die Bandstruktur von Zn wurde von STARK und FALICOV /156/ mit einem nichtlokalen Pseudopotential und mit Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung berechnet. Die freien Parameter wurden experimentellen Daten der Fermi-Fläche angepaßt. Die Abb. 6 zeigt die 1. Brillouin-Zone mit der Bezeichnung der Symmetriepunkte und -richtungen, die Abb. 7 zeigt die Bandstruktur von Zink nach den Ergebnissen von STARK und FALICOV. Das Minimum des sp-Bandes liegt -10.8 eV unter der Fermi-Kante. Die Autoren geben die Lage des d-Bandes nicht an, teilen aber mit, daß es dicht unter dem sp-Band liegt.

(4e) sp-Band-Minimum: -10.8 eV

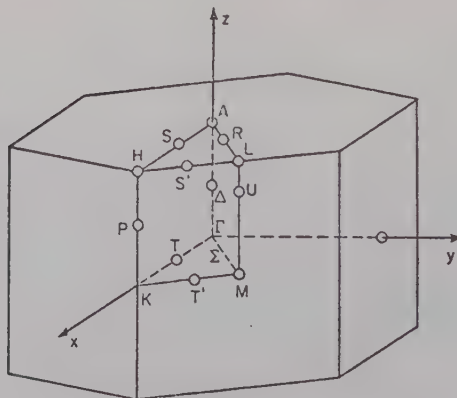


Abb. 6 Symmetriepunkte und -richtungen der Brillouin-Zone des hcp-Gitters

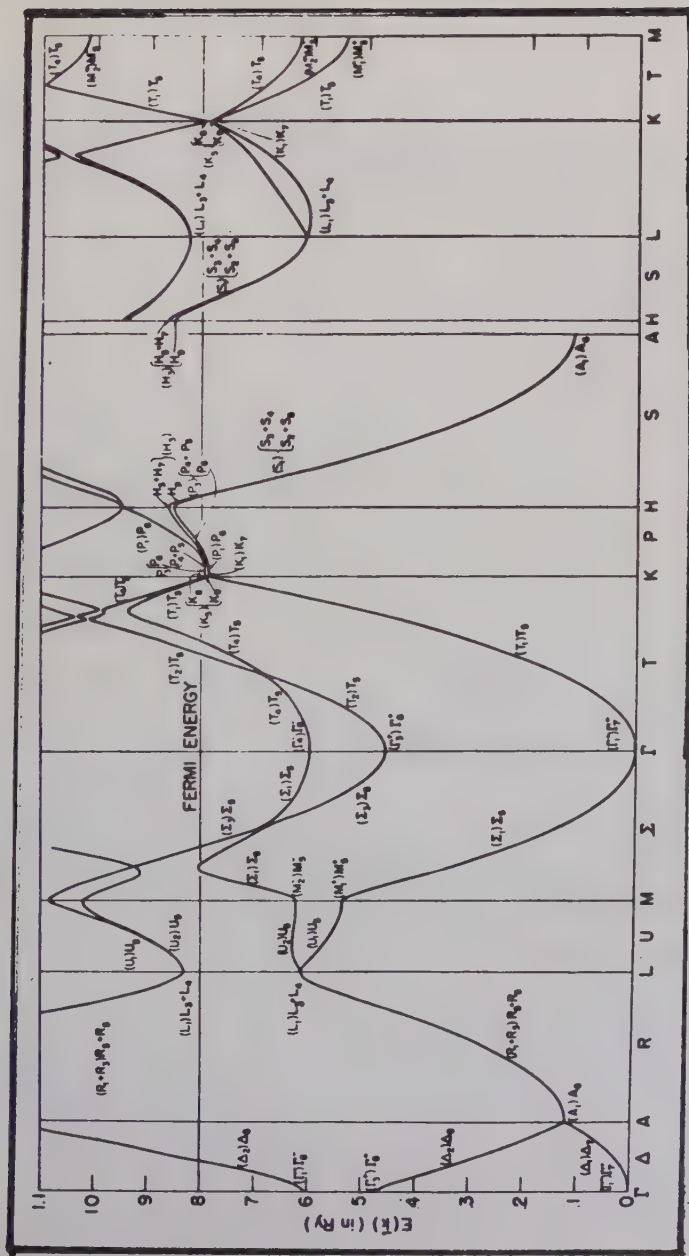


FIG. 1. Band structure of Zn.

Abb. 7 Die Bandstruktur von Zink / 156 /

Vergleicht man diesen Wert mit der Abschätzung (4c) von LEY et al. für die Lage des d-Bandes, so beträgt der Abstand zwischen dem sp-Band und dem d-Band etwa 4 eV.

Die $E(\vec{k})$ -Dispersionskurven in Abb. 7 sind der Dispersion freier Elektronen sehr ähnlich. ALLEN et al. /157/ haben aus der von STARK und FALICOV angegebenen Bandstruktur die elektronische Zustandsdichte berechnet und als Funktion der Energie graphisch dargestellt. Die tatsächliche Zustandsdichte beträgt zwischen 0 und 9.5 eV etwa 80 % der Zustandsdichte freier Elektronen, dann hat sie bei 11.1 eV eine Senke der Breite ± 1.2 eV. Die Fermi-Kante liegt in dieser Senke bei 10.8 eV, also 1.36 eV über der Fermi-Energie freier Elektronen. Die Senke in der Zustandsdichte bei der Fermikante ist konsistent mit der allgemeinen Tendenz im periodischen System, bei abgeschlossenen Elektronenschalen des freien Atoms in der kondensierten Phase nichtmetallisch zu sein. Bei den Elementen der 2. Nebengruppe reicht aber die Bindungsenergie der äußeren s-Elektronen nicht aus, um die Zustandsdichte zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband auf Null abzusenken. Wie die Fermi-Flächen in den ersten vier Brillouin-Zonen zustandekommen, macht man sich am einfachsten an den Abbildungen in der Arbeit von LEA et al. /158/ über Ultraschall-Studien am hcp-Metall klar. Von seiner elektronischen Struktur her werden wir Zink zu den einfachen Metallen im Sinne von Kap. 3.3. zählen.

Die Phononendispersion $\omega = \omega(\vec{q}, j)$ in Zink ist mit der Neutronenstreuung intensiv untersucht worden. Wir stellen die bisherigen Publikationen experimenteller Ergebnisse bibliographisch zusammen.

(5a) Messungen bei 300 K

R.E. JOYNSON /159/ (Streuung mit Röntgenstrahlen)
E. MALIZEWSKI et al. /160/

Die Daten dieser ersten Arbeiten an Zn sind für einzelne Zweige durch spätere experimentelle Arbeiten berichtigt

worden. Für die gegenwärtige Anpassung der Theorie an Experimente spielen sie praktisch keine Rolle mehr.

BORGONOVİ et al. /161/

Die Arbeit enthält die Ergebnisse einer systematischen Messung der Phononendispersion in den Symmetrierichtungen Σ und Δ .

IYENGAR et al. /162/

Die Autoren publizierten Messungen der Phonon-Dispersionszweige Σ_3 und Δ_1 .

McDONALD et al. /163/

Die Arbeit enthält systematische Messungen der Phononendispersion in den Symmetrierichtungen T, T', Σ , Δ . Die Daten wurden zusammen mit den Daten aus /161/ und /162/ tabelliert, siehe auch Abb. 8a.

MILLINGTON und SQUIRES /164/

Der Dispersionszweig Σ_3 wurde gemessen.

(5b) Messung bei 80 K

ALMQUIST und STEDMAN /165/

Diese umfangreiche Arbeit enthält Messungen in allen Hauptsymmetrierichtungen: R, S', S; Σ , T', T; U, P, Δ . Die Daten sind tabelliert, siehe auch Abb. 8b.

(5c) KOHN-Anomalie, Phonon-Phonon-Wechselwirkung, Polarisationsvektoren

IYENGAR et al. /166/

Für je einen Dispersionszweig in den Richtungen Σ und Δ wurde das Auftreten von KOHN-Anomalien nachgewiesen.

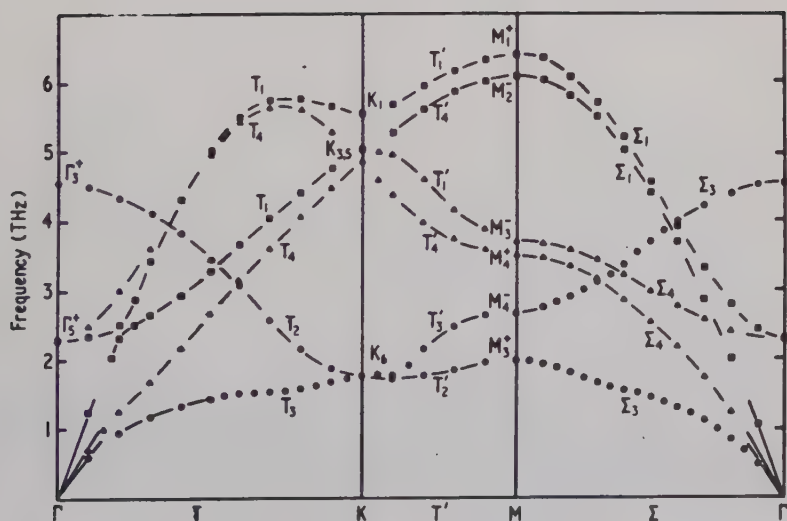


Abb. 8b Die Phonondispersion von Zink
bei 80 K /165/

CAGLIOTTI et al. /139/, /167/

Die Autoren untersuchen das Crossing der Dispersionszweige Σ_4 und Σ_4 bei 80 und 670 K. Ein Einfluß des Crossings auf die Phononfrequenzen und Linienbreiten konnte nicht nachgewiesen werden. /139/ enthält eine Messung der Temperaturabhängigkeit der Frequenz des Γ_5^+ - optischen Phonons, das bei hohen Temperaturen eine Feinstruktur haben soll.

CHESSER und AXE /116/

Zu einem Test von Kraftkonstanten-Modellen wurden die Polarisationsvektoren der longitudinalen Dispersionszweige in Σ -Richtung gemessen.

(5d) Theoretische Arbeiten

De WAMES et al. /168/

Den Daten von BORGONOVİ et al. /161/ wurde ein modifiziertes AS-Kraftkonstanten-Modell angepaßt (6 Schalen nächster Nachbarn, 17 freie Parameter), vgl. auch CHESSER und AXE /116/.

BROVMAN et al. /47/

Die Bedeutung dieser Arbeiten liegt in der Diskussion des Zusammenhangs von Zentralkräften und der Entartung der Phononenfrequenz im K-Punkt der Brillouin-Zone, siehe Kap. 4.4.

GILAT et al. /169/

Die Autoren benutzen das optimierte Modellpotential und die Daten aus /161/. Die Anpassung ist befriedigend, doch treten in der Umgebung des Γ -Punktes imaginäre Frequenzen auf.

ESCHRIG und WONN /87/

Auf die Bedeutung der Verwendung nichtlokaler Pseudopotentiale wurde durch eine befriedigende Anpassung der Theorie hingewiesen. Die Anpassung der longitudinalen Zweige in Σ - und Δ -Richtung ist schlecht.

PRAKASH und JOSHI /170/

Erste Arbeit von First-Principles her. Die Autoren benutzen das OPW-Pseudopotential von VOSKO et al. /32/ und die von SINGWI et al. /65a/ verbesserte, HUBBARDsche dielektrische Funktion. Die Anpassung ist bis auf die longitudinalen Zweige in Σ -Richtung befriedigend.

BAJPAI /171/

Der Autor erhielt mit einem lokalen Modellpotential und der dielektrischen Funktion von GELDART und VOSKO (1966) eine gute Anpassung der Theorie an die Phononendispersion in Σ - und Δ -Richtung.

PANITZ et al. /172/

Die Autoren benutzten das optimierte Pseudopotential in der von HARRISON entwickelten Verallgemeinerung zur Anwendung auf d-Band Metalle. Die Wahl verschiedener dielektrischer Funktionen beeinflusste die berechneten Phononenfrequenzen nur zu 5 %. Zur Beschreibung der Core-Leitungselektronen-Austauschwechselwirkung benutzten sie anstelle der X_α - Potentiale eine Approximation des Austauschpotentials vom LIND-GREEN-Typ. Die Anpassung an die Messungen ist befriedigend. Der Einfluß der d-Zustände auf die Phononendispersion ist nach den Ergebnissen der Autoren gering.

Die Phononendispersion von Zink wird theoretisch bisher nicht gut verstanden, die Abweichungen von den experimentellen Daten betragen etwa 20 %, wenn wir von den weniger aussagekräftigen, empirischen Modellen absehen. Die leichte Absenkung des entarteten Eigenwertes ω_{K5}^2 der dynamischen Matrix im K-Punkt der Brillouin-Zone gegen das arithmetische Mittel aus ω_{K1}^2 , ω_{K3}^2 weist auf eine nichtzentrale effektive Wechselwirkung in Zink hin. Eine Analyse der Temperaturabhängigkeit der Phononendispersion aus den für 80 K /165/ und 300 K /163/ vorliegenden Messungen ist bisher nicht durchgeführt worden.

8. Experimentelle Technik und Durchführung

Die Abb. 9 zeigt in einem Blockdiagramm das benutzte Raman-Spektrometer. Die monochromatische Lichtquelle ist ein Argon-Laser (Modell 52 der Firma Coherent Radiation), wir benutzten die Laser-Emission bei $4879.90 \text{ \AA}$ ($20486.502 \text{ cm}^{-1}$) mit einer Leistung von 500 mW. Der Laser-Strahl hat einen Durchmesser ($1/e^2$ -Breite) von etwa 1.4 mm und einen Öffnungswinkel von 0.8 mrad. Die spektrale Breite der Strahlung beträgt 2-3 GHz ($\approx 0.1 \text{ cm}^{-1}$), der Modenabstand etwa 100 MHz bei einer Modenbreite von 10 MHz. Das Spektrum des Lasers enthält im Bereich des Raman-Signals von Zn Ar-Plasmalinien bei

Argon- Plasmalinien	(a)	$4887.947 \text{ \AA}$	-	$20452.776 \text{ cm}^{-1}$
	(b)	$4889.06 \text{ \AA}$	-	$20448.119 \text{ cm}^{-1}$
	(c)	$4893.54 \text{ \AA}$	-	20429.4 cm^{-1}
	(d)	$4894.692 \text{ \AA}$	-	$20424.592 \text{ cm}^{-1}$
	(e)	$4904.75 \text{ \AA}$	-	$20382.708 \text{ cm}^{-1}$

Unter den Bedingungen des Experimentes erscheinen im Spektrum nur die beiden Linien (b) und (e), deren Intensität groß gegen die Intensität der anderen Plasmalinien ist.

Die Streugeometrie ist folgendermaßen festgelegt:

- (2) x-Achse ist die optische Achse des Doppel-Monochromators. Der Aufpunkt A des Laserstrahls auf der Probe ist identisch mit dem Durchstoßpunkt der x-Achse durch die Proben-Oberfläche.
z-Achse ist das Lot im Aufpunkt A.

Die Führung des Laserstrahls in der z-Achse wird durch geeignete Justierung eines Umlenkprismas erreicht (P in Abb. 9). Nach der Justierung der Streugeometrie wird die Laserstrahlung mit einer sphärischen Linse ($f = 10 \text{ cm}$) auf den Aufpunkt A fokussiert.

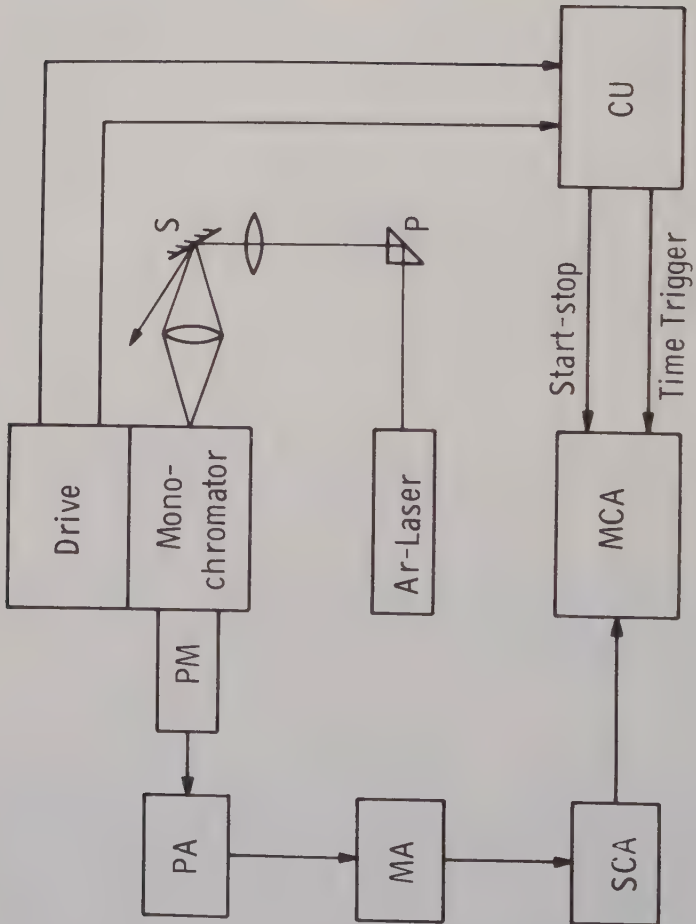


Abb. 9 Der Aufbau der Apparatur

- (3) Laser: $4879.90 \text{ \AA} - 20486.502 \text{ cm}^{-1}$
spektrale Breite: 0.1 cm^{-1}
lineare Polarisation in der x,z-Ebene.

Die Probe (s in Abb. 9) wird so justiert, daß die Flächennormale im Aufpunkt A in der x,z-Ebene liegt und mit dem einfallenden Laser-Strahl einen Winkel von etwa 60° einschließt. Dieser Winkel liegt nahe beim Brewster-Winkel von Zink, bei dem die in die Probe eintretende Strahlungsleistung ein (über 10° flaches) Maximum annimmt. Der von der Probe reflektierte Laser-Strahl ist gegen die Labor-Wand gerichtet und wird von dieser Wand diffus gestreut.

Der Aufpunkt A des Laserstrahls auf der Probe wird mit einem Kameraobjektiv auf den Eintrittsspalt des Doppel-Monochromators abgebildet. Der Abstand des Aufpunktes zum Eintrittsspalt sowie Öffnung und Brennweite des Objektivs sind so gewählt, daß der erste Kollimatorspiegel des Doppel-Monochromators ($10 \times 10 \text{ cm}$, 1 m Brennweite) voll ausgeleuchtet wird.

Der Doppel-Monochromator ist ein Doppel-Czerny-Turner-Spektrometer der Firma Jarrell-Ash Division, Modell 25-100, mit einem Cosecant-Stepping-Drive, Modell 25-129. Der Doppel-Monochromator ist mit ebenen, holographischen Gittern der Firma Jobin-Yvon (Paris), $1221.2 \text{ Striche/mm}$, ausgerüstet. Das bedeutet eine Lineardispersion im Gebiet von $5000 \text{ \AA}$ ($20\,000 \text{ cm}^{-1}$) von $8 \text{ \AA/mm}$ ($32 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$) in der 1. Ordnung. Der Einsatz eines Doppel-Monochromators ist zur Kontrastverschärfung zwischen dem elastisch gestreuten Laser-Licht und dem vergleichsweise schwachen Raman-Signal notwendig. Die im Experiment benutzten Spaltöffnungen für den Eintritts-, Zwischen- und Austrittsspalt waren gleich und betrugen nach Messung der Breite von Fe-Linien 2.75 cm^{-1} auf der Dispersionskurve.

Der Signalnachweis erfolgt mit der Photon-Counting-Technik. Der Austrittsspalt des Doppel-Monochromators wird auf die 1x10 mm-Rechteck-Kathode eines Photomultipliers, ITT-FW130, abgebildet, der auf -21°C gekühlt wird. Über einen Vorverstärker (PA in Abb. 9) zur Impedanzanpassung gelangen die Anoden-Pulse zu einem Hauptverstärker (Ortec, Modell 452; MA in Abb. 9), der mit maximaler Verstärkung ($2 \cdot 10^3$) arbeitet. Zur Unterdrückung von Störpulsen aus externen Quellen (Laser-Netzgerät, andere Labors) hatte sich eine Shaping-Time von $2 \mu\text{sec}$ als günstig erwiesen. Die Ausgangsimpulse des Hauptverstärkers gelangen in einen Einkanal-Diskriminator (Ortec, Modell 406A; SCA in Abb.9). Die geformten Ausgangsimpulse des Diskriminators werden dem Eingang eines Vielkanal-Analysators (Geoscience-Instruments, Modell 7010; MCA in Abb. 9) zugeführt, der im Multiscaling Betrieb mit externer Kanalfortschaltung und externem Start arbeitet.

Zur Messung des Raman-Signals von Zink, es liegt im Bereich $20404 \dots 20417 \text{ cm}^{-1}$, wird dem Digital-Drive ein Scan-Fenster von 80 cm^{-1} Breite vorgegeben, welches das spektrale Intervall $20455 - 20375 \text{ cm}^{-1}$ überdeckt. Die Vorschubgeschwindigkeit der Gitterdrehung wurde auf $0.25 \text{ cm}^{-1}/\text{sec}$ eingestellt, das Scan-Fenster wird dann in 320 sec durchfahren. Diese Geschwindigkeit wurde gewählt, um durch eine hohe Zahl von Scans den Einfluß der thermischen Drift der Monochromator-Dispersion auf die Linienform besser zu mitteln.

Die Zeit-Steuerung des Experiments erfolgt mit dem Digital-Drive des Doppel-Monochromators. Der Drive gibt zu Beginn jedes Scans einen Startpuls zum Start des Vielkanal-Analysators und während des Scans alle 0.4 sec (0.1 cm^{-1}) einen Trigger-Puls zur Kanalfortschaltung ab. Alle Pulse des Drives werden in einer Zentraleinheit (CU in Abb. 9) geformt und verstärkt. Zur Verbesserung der Statistik werden die Triggerpulse im Verhältnis 1:2 unter-

setzt, das bedeutet eine Kanal-Öffnungszeit von 0.8 sec (0.2cm^{-1}), und der gewählten Spaltbreite entsprechen etwa 13 Kanäle. Diese Zahl reicht aus, um die Position der Ar-Plasmalinien (b) und (e) aus (1) hinreichend genau festzulegen. Dem Wellenzahlfenster des Scans von 80 cm^{-1} entsprechen dann 400 Kanäle. Am Ende eines Scans gibt der Drive einen Stop-Impuls ab, der die Kanalfortschaltung auf die Pulschette eines 10 kHz-Oszillators umschaltet. Die restlichen 112 Kanäle werden dann in 11.2 msec durchgeschaltet, der automatische Rücklauf des Drives dauert etwa 20 sec. Der Startimpuls des nächsten Scans schaltet die Kanalfortschaltung wieder um. Die Zahl der Scans und damit der akkumulierten Spektren wird dem Drive vorgegeben. Es ist günstig, alle 20 bzw. 40 Scans das im Vielkanal-Analysator akkumulierte Spektrum zu kontrollieren, um bei Fehlmessungen nicht zu viel Meßzeit zu verlieren.

Im Spektrum des gewählten Scan-Fensters tritt im Bereich 20429... 20426 cm^{-1} ein Monochromator-Geist auf. Zu seiner Unterdrückung und zur Absenkung des Untergrundes des elastisch gestreuten Laserlichts wird vor den Eintrittsspalt des Doppel-Monochromators ein Analysator gestellt, dessen Durchlaßrichtung in der x,y-Ebene liegt, also senkrecht zur Polarisation des elastisch gestreuten Laserlichtes. Nach Testmessungen ist das Spektrum bei dieser Anordnung von diesem Geist frei.

Den Fehler der Linearität der Dispersion innerhalb des gewählten Scanfensters schätzen wir aus der gegenseitigen Lage von tabellierten Fe- und Ne-Linien einer Hohlkathodenlampe zu $\pm 0.2\text{ cm}^{-1}$ ab. Dieser Fehler ist bei der Positionsmessung des Raman-Signals durch lineare Interpolation zwischen den ebenfalls im Spektrum des Scans aufgenommenen Plasmalinien (b) und (e) aus (1) zu berücksichtigen. Der Einfluß der thermischen Drift der Dispersion des Monochromators wurde bei hoher Auflösung an den Linien

4890.769 Å	-	20440.975	(FeI)
4891.498 Å	-	20437.928	(FeI)
4892.09 Å	-	20435.455	(NeI)

untersucht. Der Einfluß der thermischen Drift auf den Abstand dieser Linien ist nach 10 Stunden klein gegen den Fehler der Linearität der Dispersion. Dagegen trägt die thermische Drift zum Gesamt-Fehler jeder Linienbreiten-Messung mit $\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$ bei.

Das Signal-Rausch-Verhältnis des Nachweissystems haben wir definiert als Quotient aus dem Zeitmittel des Signals $\overline{S(t)}$ und der Wurzel aus der mittleren Schwankung des Rauschens $(\Delta R)^2 = \overline{(R - \bar{R})^2}$:

$$\frac{S}{R} = \frac{\overline{S(t)}}{\sqrt{(\Delta R)^2}} .$$

Die Versorgungsspannung des Multipliers und die Diskriminator-schwelle wurden so gewählt, daß S/R etwa 80 % des maximalen Wertes annimmt, dann können eine höhere Multiplierspannung ($U=1300V$) und eine höhere Diskriminatorschwelle (0,6 Skalenteile) gewählt werden, was die Diskriminierung externer Störpulse verbessert.

Für die Hochtemperatur-Messungen wurde ein Ofen gebaut, siehe Abb. 10, der von einem Stativ auf der optischen Bank justierbar gehalten wurde. Der Ofenkern besteht aus einem Keramik-Rohr (Materialbezeichnung: Pythagoras, Firma Haldenwanger, Berlin), um das eine Heizwicklung aus Flachdraht gelegt ist. Zur thermischen Isolierung wird das Rohr mit einem 8 mm dicken Mantel aus keramischem Zement umgeben (Hersteller: Detakta, Hamburg), in den zwei weitere Heizwicklungen eingelassen sind. Jede Heizwicklung hat eine eigene, unregelmäßige Stromversorgung. Außen ist der Ofen zur Verbesserung der Festigkeit des Zement-Mantels mit Glasfaserband umwickelt. Zum Ein- und Austritt des Lichtes in

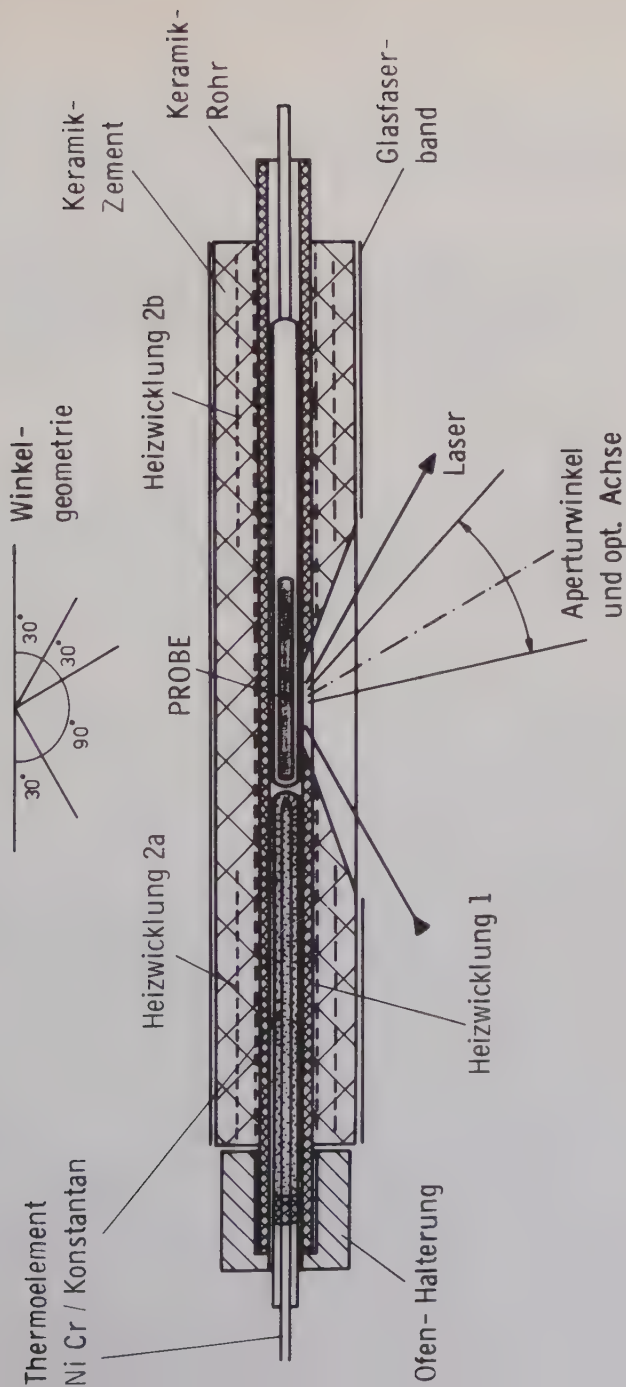


Abb. 10 Längsschnitt durch den Ofen

das Innere des Ofens ist parallel zur Achse des Ofens ein keilförmiger Schlitz in den Mantel gelegt, der am Innenraum des Ofens 1 mm breit ist.

Im Inneren des Ofens befindet sich ein Quarzrohr mit einem NiCr/Konstantan-Thermoelement, mit dem die Temperatur-Stabilität während der Messung überprüft wird. Für die Thermospannung gilt:

$$U_{TH} = 6.097 \cdot 10^{-2} T + 2.531 \cdot 10^{-5} T^2, \quad T \text{ in } ^\circ C.$$

Die Ofentemperatur wird vor und nach jeder Messung mit einem zweiten Thermoelement anstelle des Probenrohres gemessen. Die Versorgungsströme der zusätzlichen Heizwicklungen an den Enden des Rohres werden so eingestellt, daß die Temperaturänderung im Bereich der Probe <2% der Temperatur in der Mitte des Schlitzes ist.

Die zylindrischen Zn-Proben werden aus kleinen Zinkstücken in Quarzrohren mit 3...3.3 mm Innendurchmesser geschmolzen; Verunreinigungen und Oxyde werden anschließend abgeschnitten bzw. abgefeilt. Jede Probe wird mehrmals umgeschmolzen. Jede Probe wird mechanisch mit Diamant-Schleifpaste poliert und unter Vakuum in die eigentlichen Quarz-Probenrohre eingeschmolzen. Die Innendurchmesser der Probenrohre sind etwas größer, 3.3...3.6 mm, als die der Rohre zum Umschmelzen. Die Durchmesser von Probe und Probenrohr sind so zu wählen, daß die Probe auch nach thermischer Ausdehnung im Probenrohr frei beweglich ist, also nicht durch die Quarzwände unter Druck steht, und daß sie den Innenraum des Probenrohres so gut ausfüllt, daß die Quarzwand auch im Bereich des Ofenschlitzes durch die Wärmeübertragung von der Probe her hochgeheizt wird. Andernfalls kondensiert im Bereich des Schlitzes Zinkdampf an der Innenwand des Probenrohres zu einer nicht-spiegelnden, pulvrigen Schicht. Die Wandstärke des Probenrohres muß etwa 1 mm betragen, damit der Aufpunkt des Lasers auf der Außenwand nicht mehr in die Öffnung des Eintrittsspalt des

Doppel-Monochromators abgebildet wird. Die Gasbedeckung der Außenwand aus N_2 - und O_2 -Molekülen liefert ein linienreiches Spektrum im Bereich des Raman-Signals von Zn, welches das gesuchte Signal völlig überdeckt.

Alle benutzten Spektrallinien des Lasers oder der Eichlampen wurden mit den MIT-Wellenlängen-Tafeln /173/ identifiziert. Die Wellenlängen wurden mit den NBS-Tafeln /174/ in Wellenzahlen umgerechnet.

9. Auswertung der Messungen und Diskussion der Ergebnisse

Im Temperaturbereich 300-677 K wurden für zwölf verschiedene Temperaturen Raman-Spektren von Zn gemessen. Die Abb. 11 zeigt die Spektren für $T = 300, 480, 677$ K. Die Auswertung der Daten erfolgt in einem ersten Schritt durch die Anpassung einer Theorie-Kurve mit 13 freien Parametern.

(1) Der Untergrund wird dargestellt von der Funktion

$$U(x) = U_1 \exp(-U_2 \cdot x) + U_3 x + U_4.$$

Den zwei Argon-Plasmalinien werden Gauß-Funktionen angepaßt,

$$P_i(x) = P_{1i} \exp(-(x - P_{2i})^2 / P_{3i}) \quad i = 1, 2,$$

und dem Raman-Signal wird eine Lorentz-Funktion angepaßt.

$$S(x) = S_1 / \{(x - S_2)^2 + S_3^2\}$$

Für die Anpassung der Theorie an die experimentellen Daten haben wir ein allgemeines Kurvenfit-Programm geschrieben. Im Programm haben wir die Parameter-Schätzfunktionen nach der Methode der kleinsten Quadrate benutzt, und wir haben angenommen, daß die Zählrate in jedem Kanal eine Gaußsche Normalverteilung hat. Die Berechnung der Schätzwerte erfolgt im Programm aus einer vorgegebenen nullten Näherung nach dem Newton-Verfahren bzw. dem Gradientenverfahren der Nullstellenbestimmung eines Systems impliziter Funktionen. Die einzelnen Funktionen werden in geeigneten Datenintervallen einzeln angepaßt, anschließend werden alle 13 freien Parameter gleichzeitig variiert und angepaßt. Die praktischen Rechnungen wurden vom Großrechner CDC-CYBER72 der Freien Universität Berlin durchgeführt. Das Verhältnis des berechneten χ^2 zum Erwartungswert $E(\chi^2)$ war in allen Rechnungen kleiner als 1,5.

Die Abb. 12 zeigt die Messungen zusammen mit der angepaßten Kurve für $T = 300, 480, 677$ K. Bei hohen Temperaturen ist das Raman-Signal verbreitert, und der Untergrund ist höher als bei 300 K. Die Abb. 12c für $T = 677$ K zeigt, wie diese Veränderungen die Sichtbarkeit des Signals verschlechtern. Wir haben deshalb die angepaßten Untergrundfunktionen von den Spektren subtrahiert, die Abb. 13 zeigt für $T = 300, 480, 677$ K Daten und angepaßte Kurven nach Abzug der Untergrundfunktion.

Die angepaßten Parameter der Theorie werden nach folgendem Verfahren ausgewertet: Aus den Positionen P_{21}, P_{22} der Plasmalinen bei $20448.119 \text{ cm}^{-1}$ und $20382.708 \text{ cm}^{-1}$ läßt sich durch lineare Interpolation das Wellenzahlfenster je Kanal des Vielkanalanalysators berechnen. Mit diesem Wert werden dann der Abstand des Raman-Signals zu einer Plasmalinie und die Linienbreite des Signals in Wellenzahlen umgerechnet.

Die Linienbreiten des Raman-Signals müssen noch um den Beitrag der Response-Funktion des Doppel-Monochromators korrigiert werden. Die Response-Funktion dieses Monochromators ist von WENNING /175/ untersucht worden. Danach läßt sich die Response-Funktion für die von uns verwendeten Spaltbreiten in sehr guter Näherung durch eine Gauß-Funktion approximieren. Für normierte Lorentz-Linien verschiedener Breite und für normierte Response-Funktionen zu verschiedenen Spaltbreiten des Doppel-Monochromators hat WENNING die zu erwartenden Signal-Linienbreiten tabelliert, und wir können bei bekannter Spaltbreite diesen Tabellen die wahren Linienbreiten entnehmen.

Der Fehler der Position des Raman-Signals, relativ zur Laser-Wellenzahl, setzt sich zusammen aus der Varianz des Schätzwertes für den angepaßten Parameter S_2 aus (1), aus dem Fehler des berechneten Wellenzahlfensters je Kanal sowie aus dem Fehler von $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$

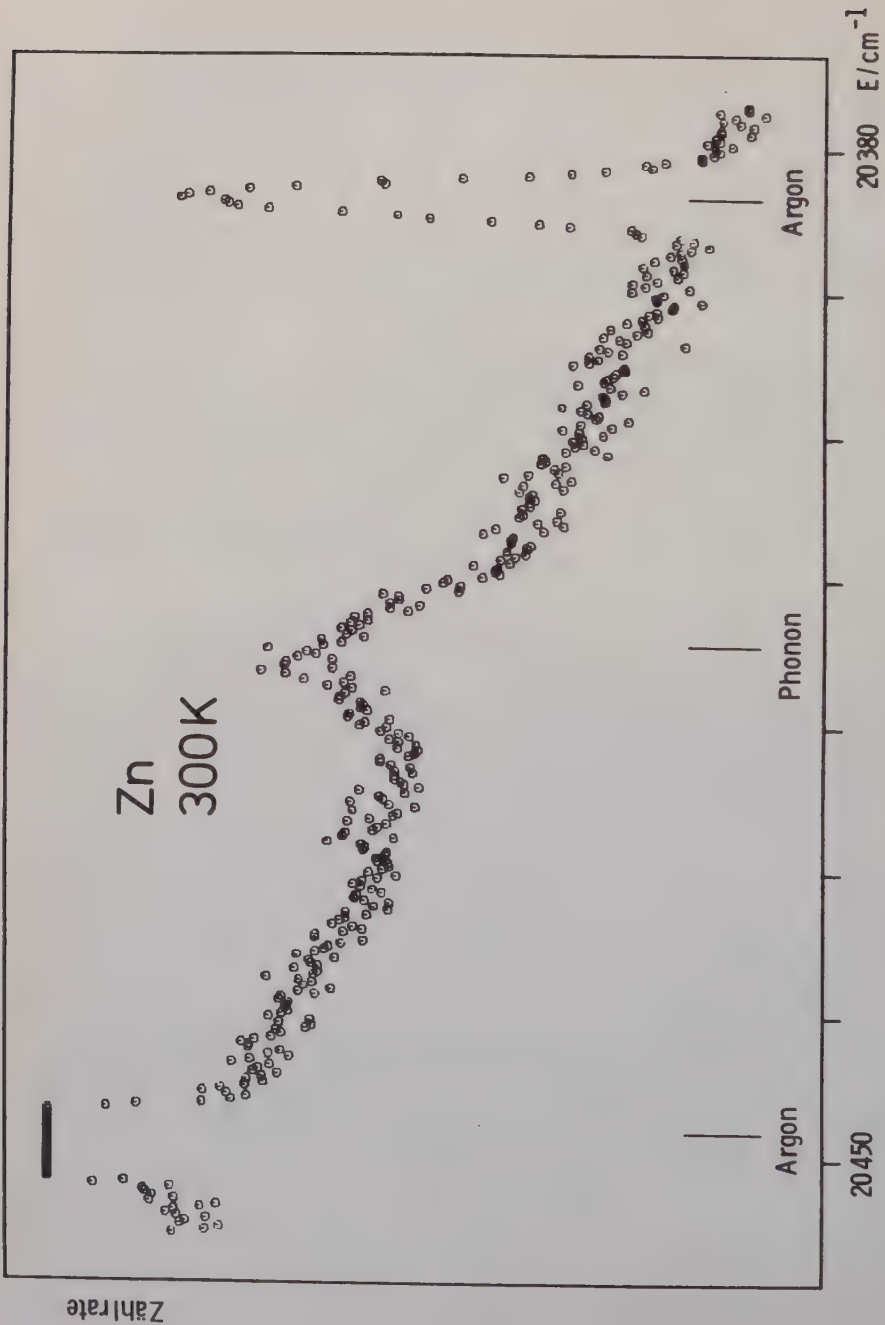


Abb. 11a Das Zn-Ramansignal bei $T = 300\text{K}$

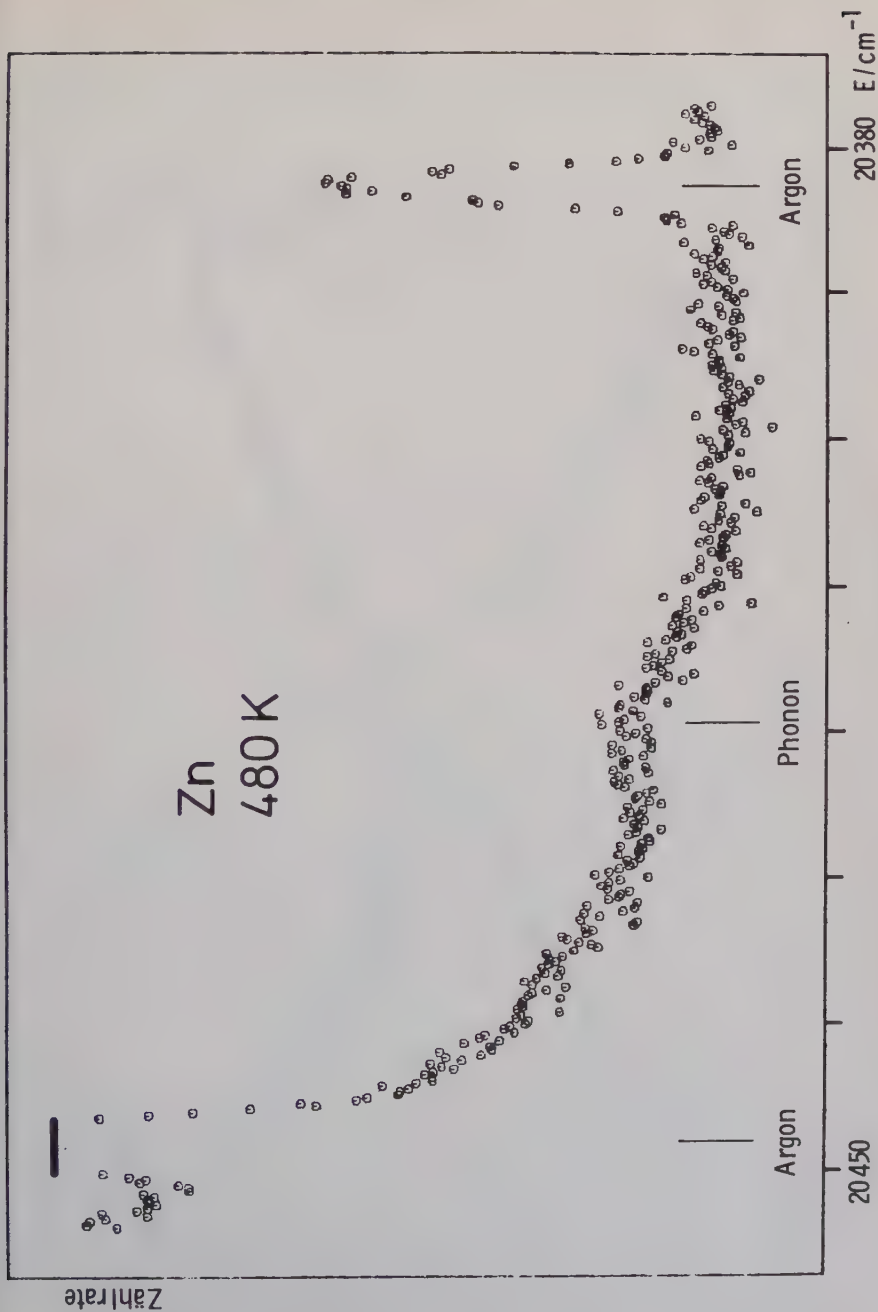


Abb. 11b Das Zn-Ramansignal bei $T=480\text{K}$

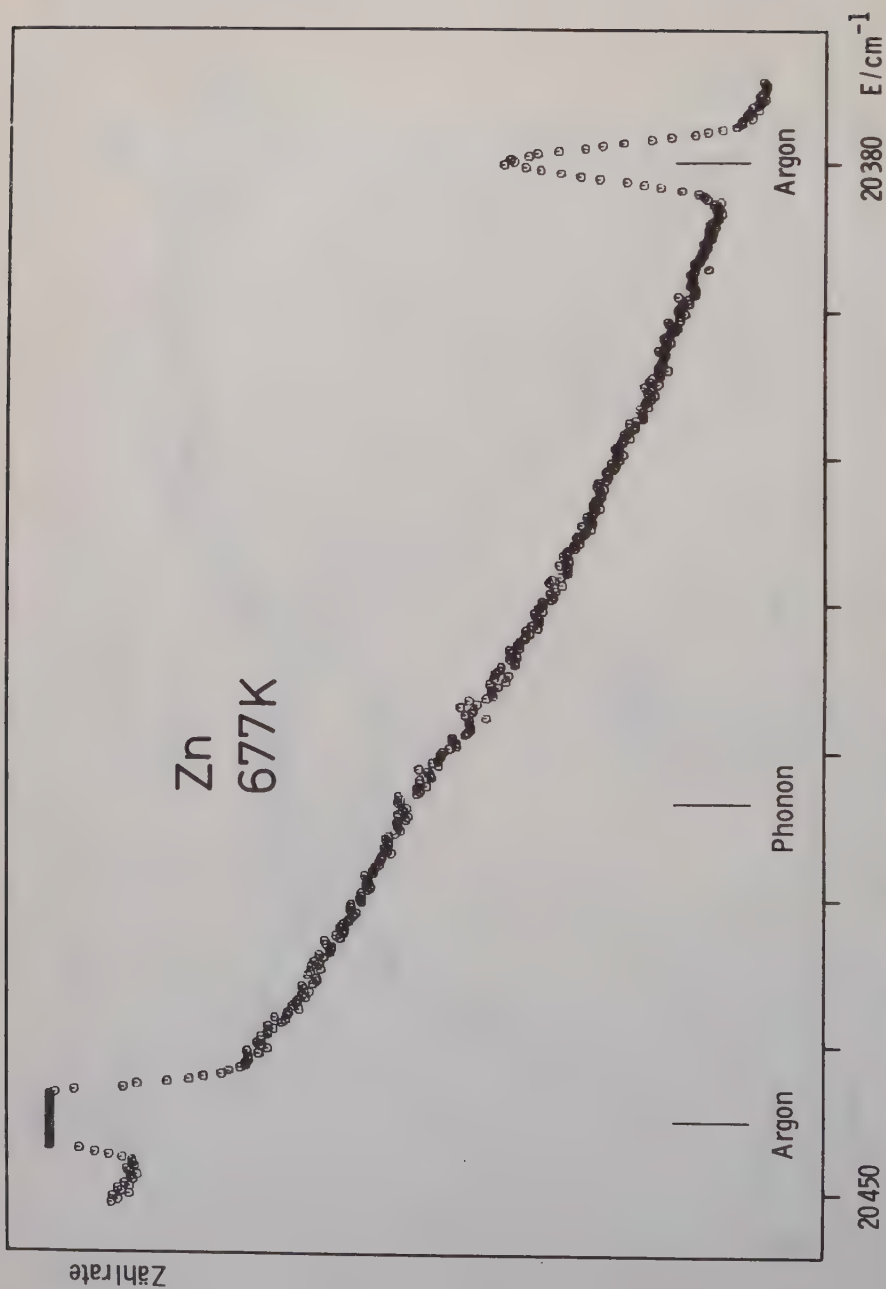


Abb. 11c Das Zn-Ramansignal bei T=677K

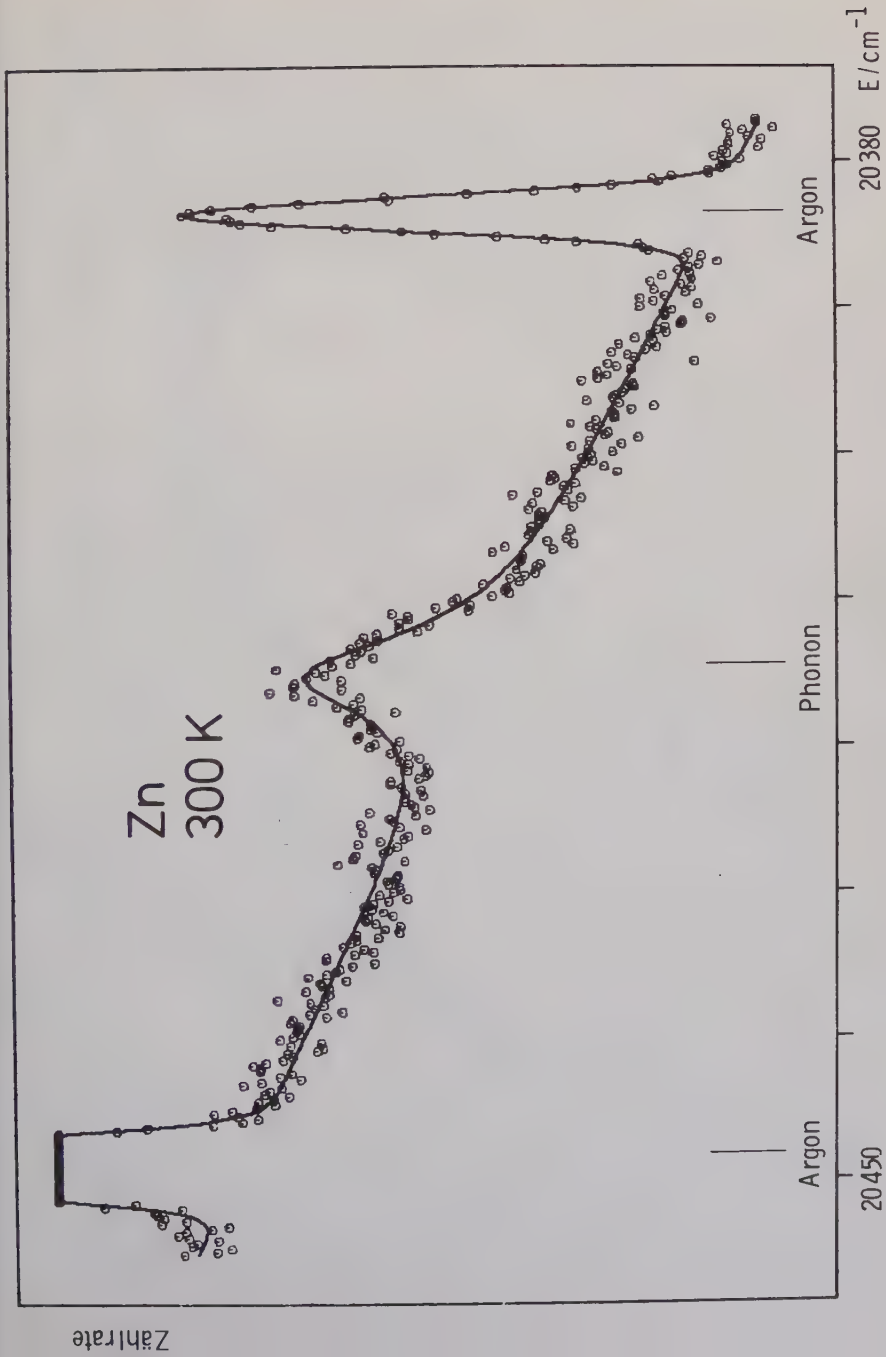


Abb. 12a Der Kurvenfit des Ramansignals bei T=300K

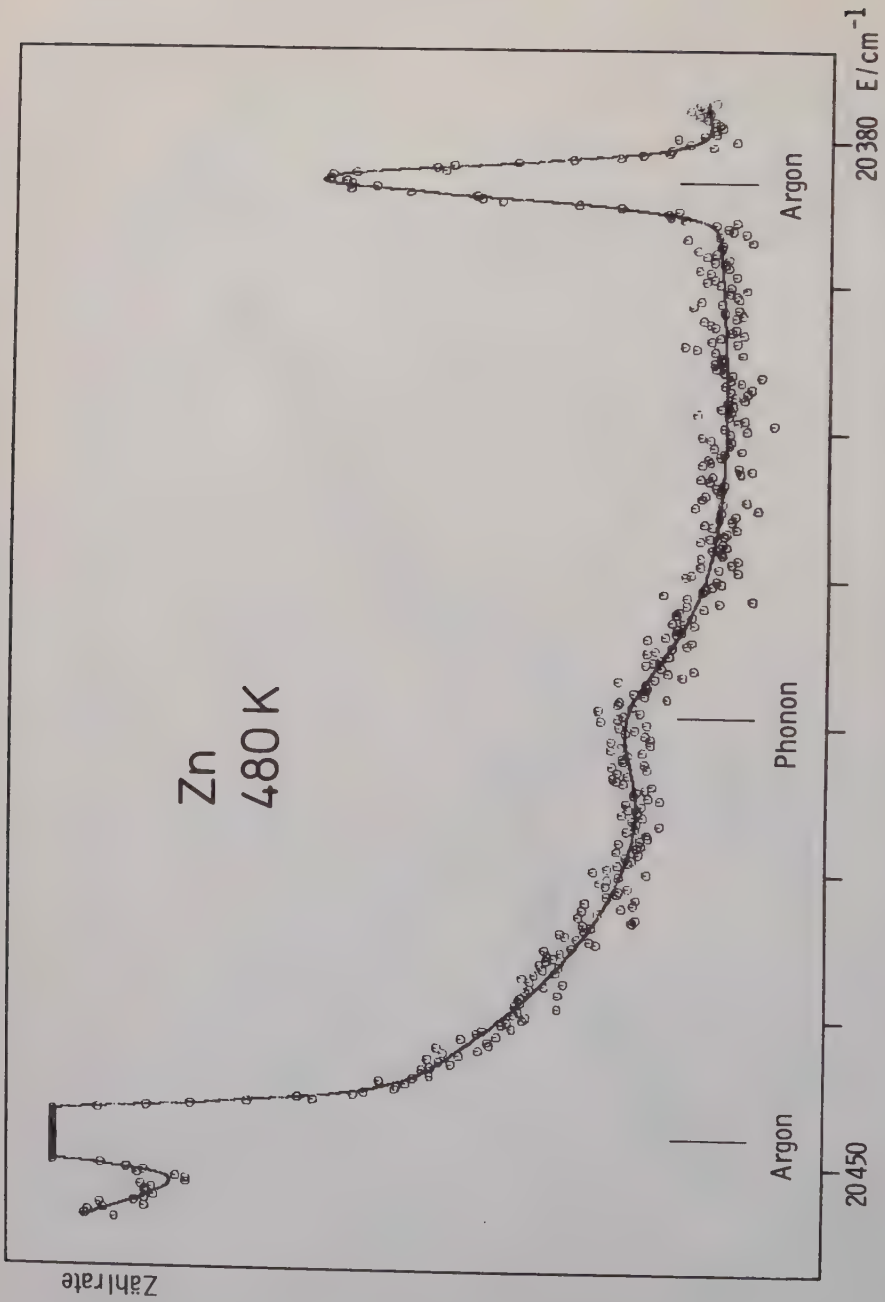


Abb. 12b Der Kurvenfit des Ramansignals bei T=480K

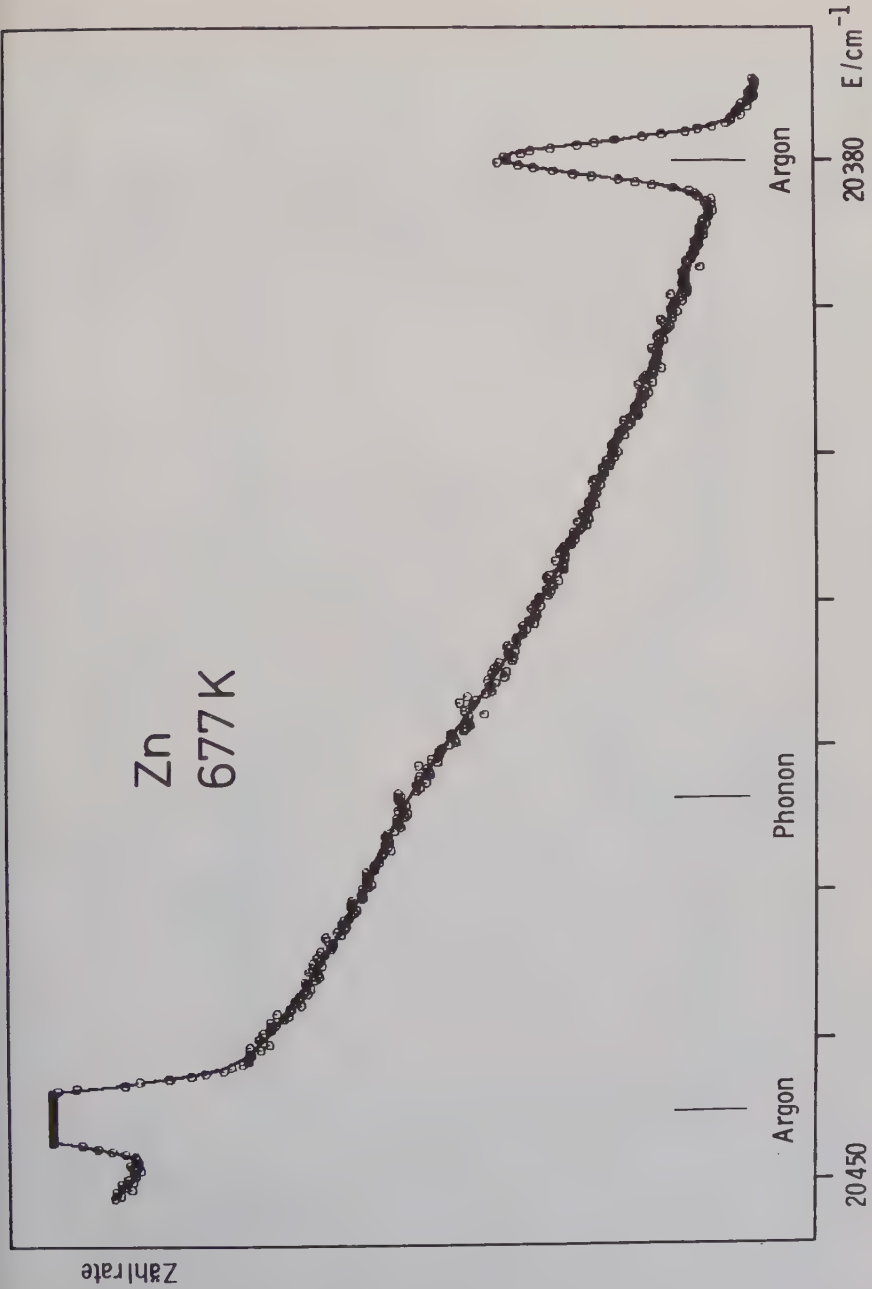


Abb. 12c Der Kurvenfit des Ramansignals bei T=677K

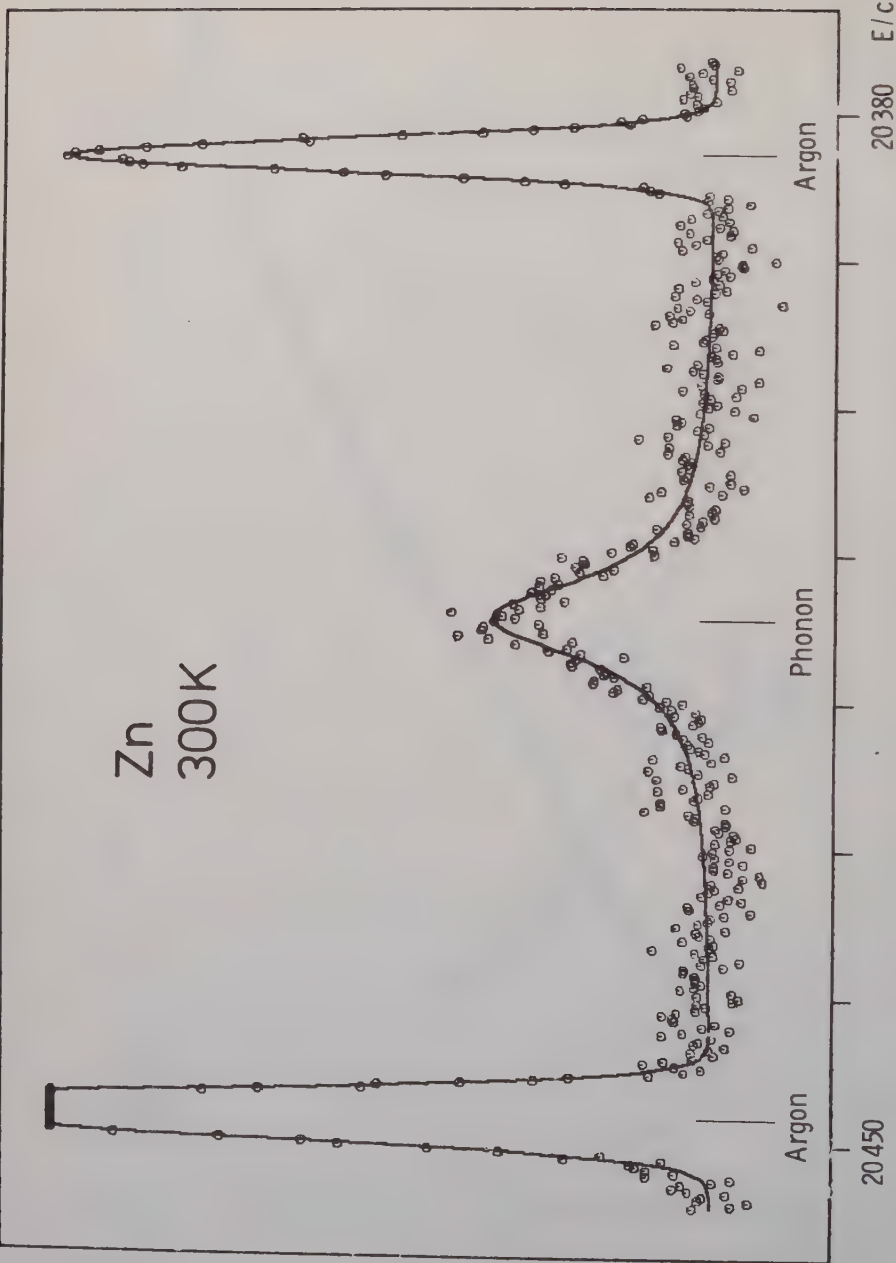


Abb. 13a Messwerte und Fitkurve nach Abzug des Untergrundes bei T=300K

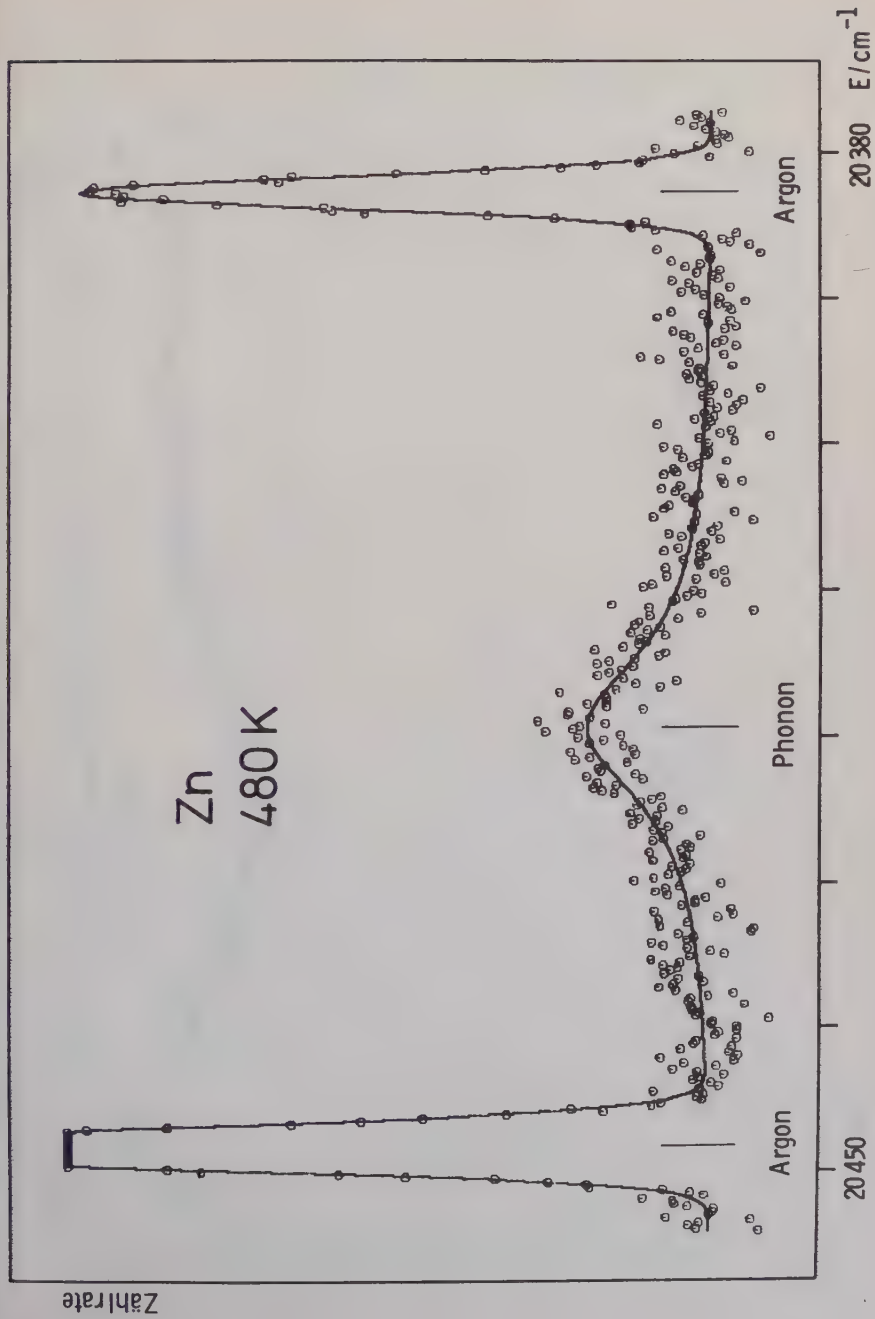


Abb. 13b Messwerte und Fitkurve nach Abzug des Untergrundes bei T=480K

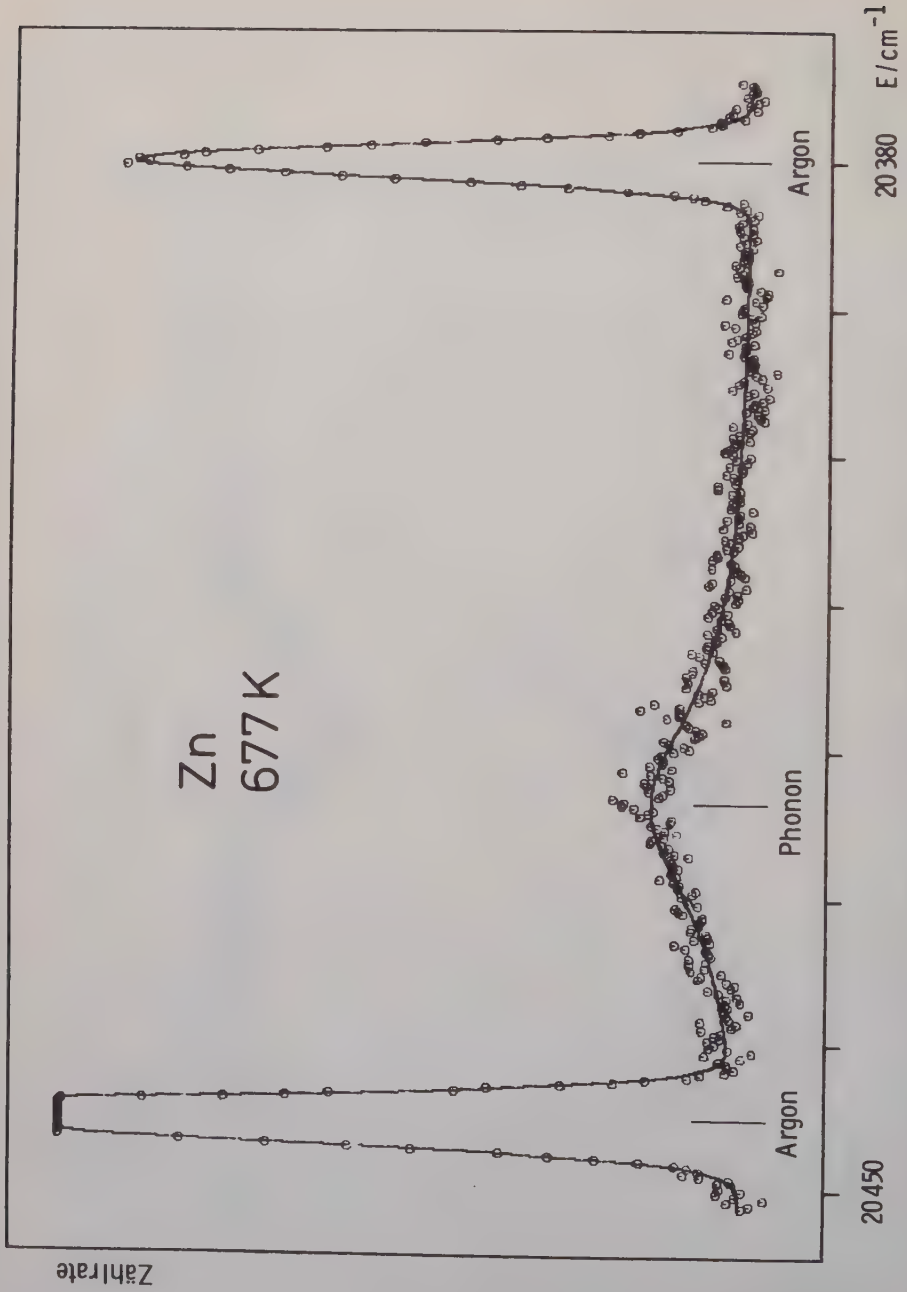


Abb. 13c Messwerte und Fitkurve nach Abzug des Untergrundes bei $T=677\text{ K}$

Tabelle VI Energie und Linienbreite des TO-Phonons
von Zink (d.A. - diese Arbeit)

T in K	E in cm^{-1}	Γ in cm^{-1}	Quelle
2	77.0 $\pm$ 0.5	1.18 $\pm$ 0.65	/140/
80	76.0 $\pm$ 0.5	2.46 $\pm$ 0.55	/140/
	76.3 $\pm$ 0.3		/165/
	75.3 $\pm$ 0.7		/139/
300	72.0 $\pm$ 0.5	5.4 $\pm$ 0.4	/140/
	73.5 $\pm$ 2.5		/163/
	72.2 $\pm$ 0.3	5.45 $\pm$ 0.5	d.A.
306	74.5 $\pm$ 1.0		/139/
362	70.5 $\pm$ 0.3	7.92 $\pm$ 0.5	d.A.
377	70.3 $\pm$ 0.3	8.12 $\pm$ 0.65	d.A.
400	71.7 $\pm$ 1.6		/139/
413	69.1 $\pm$ 0.35	9.6 $\pm$ 0.8	d.A.
426	68.9 $\pm$ 0.35	9.7 $\pm$ 1.0	d.A.
433	68.5 $\pm$ 0.35	8.32 $\pm$ 0.75	d.A.
480	67.1 $\pm$ 0.4	11.79 $\pm$ 1.5	d.A.
500	69.9 $\pm$ 2.0		/139/
521	65.0 $\pm$ 0.4	12.0 $\pm$ 1.0	d.A.
531	65.1 $\pm$ 0.5	13.44 $\pm$ 2.0	d.A.
	65.8 $\pm$ 0.5	13.25 $\pm$ 2.0	d.A.
572	66.7 $\pm$ 2.0		/139/
596	62.2 $\pm$ 0.35	17.2 $\pm$ 1.2	d.A.
	63.3 $\pm$ 0.4	14.9 $\pm$ 1.2	d.A.
621	61.6 $\pm$ 2		/139/
623	61.3 $\pm$ 0.3	12.0 $\pm$ 0.5	d.A.
651	61.6 $\pm$ 2		/139/
673	62.4 $\pm$ 2		/139/
677	60.0 $\pm$ 0.4	16.8 $\pm$ 1.5	d.A.

aufgrund der Nichtlinearität der Dispersion des Doppel-Monochromators. Der Fehler der gemessenen Linienbreite $\Delta\Gamma_{\text{EXP}}$ setzt sich zusammen aus der Varianz des Schätzwertes für den angepaßten Parameter S_3 aus (1) und aus dem Fehler des berechneten Wellenzahlfensters je Kanal. Der Fehler der entfalteten, wahren Linienbreite $\Delta\Gamma$ wird dann aus $\Delta\Gamma_{\text{EXP}}$ und dem Fehler der Spaltbreite Δa berechnet.

$$(2) \quad \Delta\Gamma = \sqrt{\left(\frac{\partial F}{\partial \Gamma_{\text{EXP}}} \Delta\Gamma_{\text{EXP}}\right)^2 + \left(\frac{\partial F}{\partial a} \Delta a\right)^2}$$

F - Response-Funktion

Die partiellen Ableitungen der Response-Funktion F können aus den Tabellen von WENNING abgeschätzt werden.

Die Tabelle VI enthält die Daten dieser Arbeit für die Phononenergie und -linienbreite zusammen mit den Daten von GRANT et al. /140/, STEDMAN und ALMQUIST /165/ für $T = 80$ K, McDONALD et al. /163/ für $T = 300$ K sowie von CAGLIOTTI et al. /139/. Die experimentellen Linienbreiten der Arbeit von GRANT et al. wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren neu entfaltet.

Die Temperaturabhängigkeit der Phononenergie und -linienbreite analysieren wir nach dem in Kap. 4.5 und Kap. 6 beschriebenen Verfahren. Allerdings berechnen wir die Beiträge der expliziten Anharmonizität nicht aus den Phononendispersionsflächen und einem Modellpotential für die effektive Ion-Ion-Wechselwirkung, sondern wir entwickeln unten ein spezielles Modell für die anharmonische TO-Schwingung.

Die optischen Schwingungen bei $\vec{q}=\vec{0}$ lassen sich mit Hilfe der gruppentheoretisch bestimmten Polarisationsvektoren in einem klassischen Bild einfach beschreiben. Bei der longitudinalen Oszillation schwingen die in sich starren Untergitter der Punktlagen A und B aus Abb. 5 gegeneinander in Richtung der c-Achse.

Bei den transversalen Oszillationen führen diese Untergitter zirkuläre Bewegungen um die Ruhelage parallel zur $\vec{a}_1, \vec{a}_2$ -Ebene aus, wobei zwischen der Bewegung der Untergitter eine Phasenverschiebung π besteht. Die zweifache Entartung der TO-Oszillation versteht man sofort wegen der Möglichkeiten rechts- und linkszirkulärer Bewegungen.

Sind $\vec{r}_A$ und $\vec{r}_B$ die Auslenkungen der Untergitter aus ihren Ruhelagen, so wird die Bewegung der starren Untergitter A und B mit dem Hamiltonoperator

$$(3a) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2M} (\vec{\nabla}_A^2 + \vec{\nabla}_B^2) + \Phi(\vec{r}_A - \vec{r}_B)$$

beschrieben. Führen wir Schwerpunkts- und Relativkoordinaten

$$\vec{R} = \frac{1}{2} (\vec{r}_A + \vec{r}_B), \quad \vec{r} = \vec{r}_A - \vec{r}_B$$

ein, so läßt sich die Schwerpunktsbewegung abseparieren, und wir erhalten

$$(3b) \quad H = -\frac{\hbar^2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \Phi(\vec{r})$$

Schwerpunkts- und Relativkoordinaten hängen eng mit den Normalkoordinaten für $\vec{q} = \vec{0}$ zusammen:

$$A(\vec{0}, j) = R_j \cdot \sqrt{2M} \quad \text{für } j = 1, 2, 3$$

$$A(0, j) = r_{j'} \cdot \sqrt{\frac{M}{2}} \quad \text{für } j' = j-3, \quad j = 4, 5, 6$$

Für das Potential Φ nehmen wir die harmonische Näherung an.

$$(3c) \quad H = -\frac{\hbar^2}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cdot x^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cdot y^2 + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \cdot z^2$$

Die gemischten zweiten Ableitungen sind bei der Raumgruppensymmetrie D_{6h}^4 gleich Null, und es ist $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}$.

Der Hamiltonoperator (3c) wird separiert in den Hamiltonoperator der longitudinal optischen Schwingung in z-Richtung und in den Hamiltonoperator der transversal optischen Schwingungen in der x,y-Ebene, der wegen der Axialsymmetrie die folgende Gestalt hat:

$$(4) \quad H = -\frac{\hbar}{M} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} (x^2 + y^2) .$$

Wir führen dimensionslose Größen ein, um die Lösung des Eigenwertproblems

$$(4b) \quad (H - E) \psi(x, y) = 0$$

zu vereinfachen:

$$(5) \quad \frac{M\omega^2}{2} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} = \Phi'' , \quad \alpha = \sqrt{\frac{2\hbar}{M\omega}} , \quad \lambda = \frac{E}{\hbar\omega}$$

$$x = \alpha \cdot \xi , \quad y = \alpha \cdot \eta .$$

Das Eigenwertproblem (4b) geht dann über in

$$(6a) \quad \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \xi^2 + \eta^2 - 2\lambda \right\} \psi(\xi, \eta) = (H - 2\lambda) \psi = 0 .$$

Der Hamiltonoperator in (6a) ist invariant gegen die axiale Drehspiegelungsgruppe mit der z-Achse als Fixgeraden. Dann sind die Operatoren H , L_z^2 , P paarweise vertauschbar, und das gemeinsame System von Eigenfunktionen hat in Zylinderkoordinaten die Gestalt $(\rho^2 = \xi^2 + \eta^2, \tan \varphi = \eta/\xi)$:

$$(6b) \quad \psi_m^\pm(\rho, \varphi) = \varphi_m(\rho) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}} (e^{im\varphi} \pm e^{-im\varphi})$$

$$L_z^2 \psi_m^\pm = m^2 \cdot \psi_m^\pm , \quad m^2 = 0^2, 1^2, 2^2, \dots$$

$$P \psi_m^\pm = \pm \psi_m^\pm .$$

Die Funktionen $\varphi_m(\rho)$ sind durch das folgende Eigenwertproblem definiert, welches aus (6a) durch Einführen von Zylinderkoordinaten und Anwendung von (6b) hervorgeht:

$$(6c) \quad \left\{ \rho^2 \frac{d^2}{d\rho^2} + \rho \frac{d}{d\rho} - (\rho^4 - 2\rho^2\lambda + m^2) \right\} \varphi_m(\rho) = 0$$

$$\varphi_m(\rho) \quad \text{und} \quad \varphi'_m(\rho) \quad \text{endlich} \quad \text{für} \quad \rho \rightarrow 0$$

$$\varphi_m(\rho) \rightarrow 0 \quad \text{und} \quad \varphi'_m(\rho) \rightarrow 0 \quad \text{für} \quad \rho \rightarrow \infty.$$

Die Lösung dieses Eigenwertproblems ist im Anhang III beschrieben. Das Ergebnis ist:

(6d) Die Eigenwerte sind $\lambda = 1, 2, 3, 4, \dots$; der Eigenwert λ ist λ -fach entartet, die Eigenfunktionen zum Eigenwert $\lambda = n+1$ sind verallgemeinerte LAGUERRESche Funktionen:

$$\varphi_m(\rho) = \mathcal{L}_m^n(\rho^2).$$

Eine andere Eigenbasis des Hamiltonoperators H in (6a) sind, wie unmittelbar einzusehen ist, Produkte HERMITEScher Funktionen:

$$(6e) \quad \psi_\lambda^k(\xi, \eta) = g_{n-k}(\xi) \cdot g_k(\eta) \quad \begin{matrix} n = \lambda - 1 \\ 0 \leq k \leq n \end{matrix}$$

In dieser Basis sind aber L_z^2 und P nicht diagonal!

Wir führen jetzt ein anharmonisches Potential ein. Das einfachste anharmonische Potential, welches der D_{3h} -Punktsymmetrie der Zn-Gitterplätze genügt, hat die Gestalt

$$(7a) \quad \Phi_{AH} = \frac{1}{3!} \frac{\partial^3 \Phi}{\partial r^3} \Big|_{r=0} \cdot r^3,$$

und wir beschränken uns auf den winkelabhängigen Teil:

$$(7b) \quad \Phi_{AH} = \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial r^3} \right|_{r=0} \cdot r^3 \cdot \sqrt{2} \cos 3\varphi .$$

Die Störungsrechnung für dieses anharmonische Potential ist im Anhang IV durchgeführt. Das Energiespektrum des anharmonischen Oszillators hat die folgende Gestalt:

$$(8) \quad E_{n,k} = \hbar\omega_0(1 - 26A^2) + n \cdot \hbar\omega_0(1 - 54A^2 - 30nA^2) \\ + \hbar\omega_0 \cdot 12A^2 \cdot k(n-k)$$

A - Anharmonizität, siehe Anhang IV (3), $A = \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''}$

$n = 0, 1, 2, \dots; 0 \leq k \leq n; \quad n+1 = \lambda$, vgl. (6d);

ω_0 - Phononfrequenz des harmonischen Oszillators .

Die äquidistanten Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators gehen in eine Folge von Eigenwerten mit abnehmendem Abstand über, und jeder dieser Eigenwerte spaltet in ein Multiplett mit $k=0, \dots, n$ von Eigenwerten des anharmonischen Oszillators auf. Mit diesem Modell beschreiben wir den explizit anharmonischen Oszillator der transversal optischen Schwingungen.

Im Anhang V haben wir die spektrale Intensität eines Raman-Signals gemäß der Theorie des Raman-Effektes an Metallen Kap. 5. (6)-(7) berechnet. Dabei haben wir angenommen, daß sich die Linienbreite eines einzelnen Überganges zusammensetzt aus einem temperaturunabhängigen Beitrag Γ_{E-PH} der Elektron-Phonon-Kopplung und einem bei $T = OK$ für alle Übergänge gleichen Beitrag $\Gamma(0)$ der Phonon-Phonon-Relaxation, für die wir nach der Theorie in 4.5 (18) einen Zerfallsprozeß des TO-Phonons in zwei akustische Phononen annehmen. Der in Anhang V abgeleitete Ausdruck für die spektrale Intensität läßt sich nur numerisch auswerten. Wir haben ein Computer-Programm geschrieben, welches die Linienform des Signals aus den Angaben

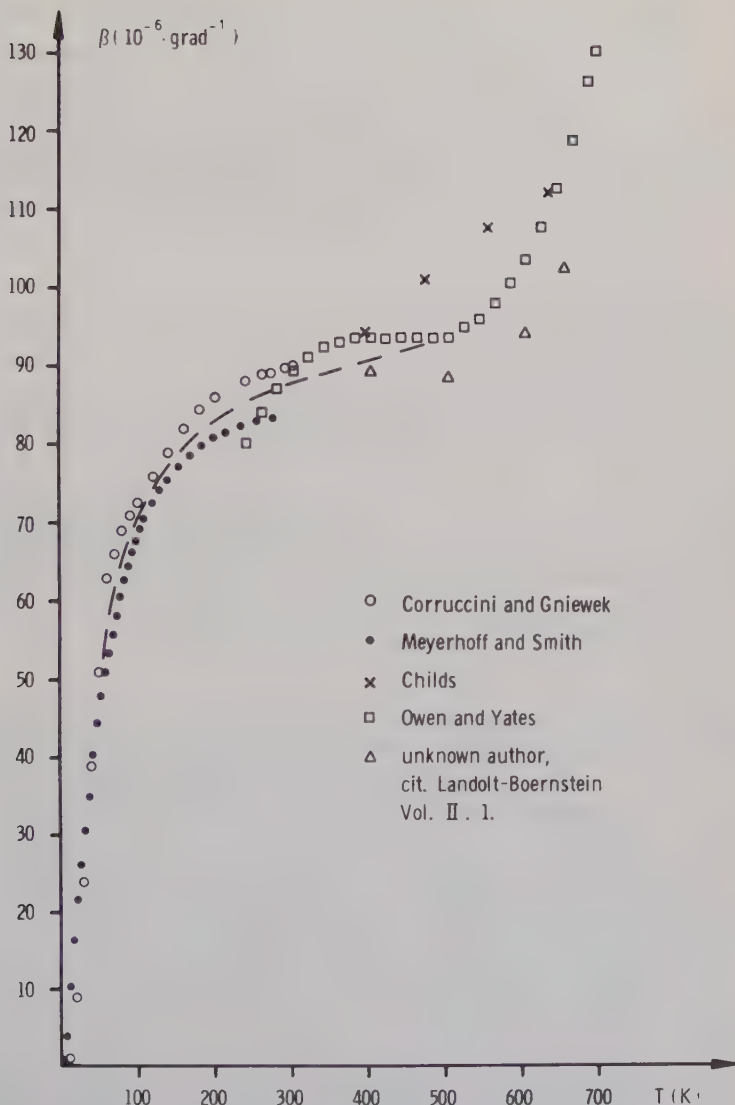


Abb. 14 Der Volumen-Ausdehnungskoeffizient von Zink als Funktion der Temperatur

k_0 - Phonon-Wellenzahl der quasiharmonischen Näherung,
 Φ''' / Φ'' - Verhältnis der 3. zur 2. Ableitung,
 Γ_{E-PH} , $\Gamma(0)$ sowie Temperatur T

berechnet und alle interessanten Daten des Signals numerisch ausgibt. Damit sind wir in der Lage, die Beiträge der expliziten Anharmonizität zur Phononenergie und -linienbreite am Computer zu simulieren.

- (9) Zusätzlich zu der Modellannahme über die explizite Anharmonizität A nehmen wir bei der Analyse der Daten an, daß A bei tiefen Temperaturen vernachlässigbar klein ist. Dann lassen sich im Tieftemperaturbereich die experimentellen Daten mit der quasiharmonischen Näherung allein beschreiben.

Diese Annahme über die Anharmonizität führt sofort zur Bestimmung der Grüneisen-Konstanten γ der TO-Schwingungen bei $\vec{q}=\vec{0}$. Die Abb. 14 zeigt eine Ausgleichskurve für die Temperaturabhängigkeit des Volumen-Ausdehnungskoeffizienten β von Zink. Die Daten sind den Quellen (a) bis (e) der Tabelle VII entnommen.

Tabelle VII Quellenzusammenfassung über Messungen der Ausdehnungskoeffizienten von Zink

(a)	CORRUCCINI und GNIEWEK	/176/
(b)	MEYERHOFF und SMITH	/177/
(c)	OWEN und YATES	/178/
(d)	CHILDS	/179/
(e)	UNBEKANNTER AUTOR	/180/
(f)	MCCAMMON und WHITE	/181/
(g)	CHANNING und WEINTROUB	/182/

Mit dieser Funktion $\beta = \beta(T)$ haben wir für verschiedene Grüneisen-Konstanten γ die Phononenergie in der quasiharmonischen Näherung berechnet, siehe Abb. 15. Die Phononenergie der harmonischen Näherung ist nach der Annahme (9) der auf $T = 0\text{ K}$ extrapolierte Wert der experimentellen Daten. Die beste Anpassung im Tieftemperaturbereich erhalten wir mit

$$(10) \quad \gamma = 3.0 \pm 0.2$$

Die Abb. 16 zeigt die Linienbreite der quasiharmonischen Näherung ($\gamma = 3.0$) als Funktion der Temperatur für verschiedene Beiträge $\Gamma(0) = \Gamma_{\text{PH-PH}}$ des 2-Phononen-Zerfallsprozesses zur Linienbreite. An der Lage der eingetragenen experimentellen Werte für $T = 2, 300, 600\text{ K}$ liest man sofort ab:

$$(11a) \quad \Gamma_{\text{PH-PH}} + \Gamma_{\text{E-PH}} = 1.18\text{ cm}^{-1},$$

$$(11b) \quad 0.38\text{ cm}^{-1} \lesssim \Gamma_{\text{PH-PH}} \lesssim 0.43\text{ cm}^{-1} \text{ im Tieftemperaturbereich,}$$

$$(11c) \quad 0.4\text{ cm}^{-1} \lesssim \Gamma_{\text{PH-PH}} \lesssim 0.6\text{ cm}^{-1} \text{ im Hochtemperaturbereich.}$$

Aus diesem Ergebnis und aus der Annahme (9) folgern wir für den Beitrag der Elektron-Phonon-Kopplung zur Linienbreite:

$$(12) \quad \Gamma_{\text{E-PH}} = (0.80 \pm 0.05)\text{ cm}^{-1}.$$

Die von uns gemessenen Raman-Signale sind dem Augenschein nach symmetrisch, siehe Abb. 13, während die Theorie im Anhang V asymmetrische Signale vorhersagt. Wir schließen daraus, daß die Asymmetrie unter der Beobachtbarkeitsgrenze liegt, die wir an unseren Daten abgeschätzt haben.

(13) Für Temperaturen $T < 700\text{ K}$ und bei dem von uns erreichten Signal-Rausch-Verhältnis $\leq 3:1$ ist eine Asymmetrie des Raman-Signals für Anharmonizitäten $A < 8.5 \cdot 10^{-3}$ bei $\Gamma_{\text{PH-PH}} > 0.45$ und $\gamma = 3.0$ nicht beobachtbar.

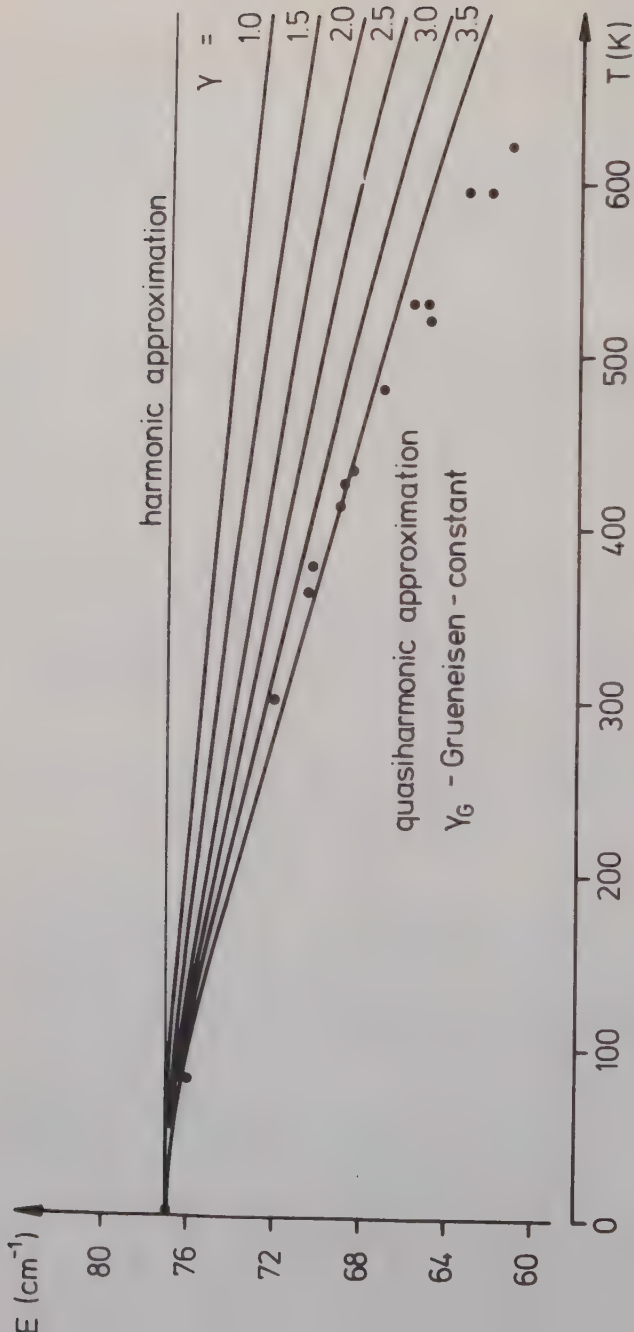


Abb. 15 Die Phonon-Energie in der quasiharmonischen Näherung für verschiedene Grüneisen-Konstanten

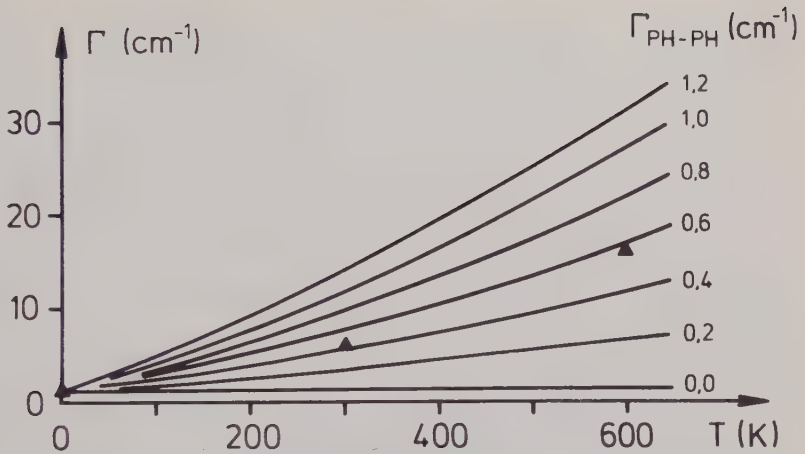


Abb. 16a Die Linienbreite des Raman-Signals als Funktion der Temperatur für verschiedene Beiträge der Phonon-Phonon-Relaxation

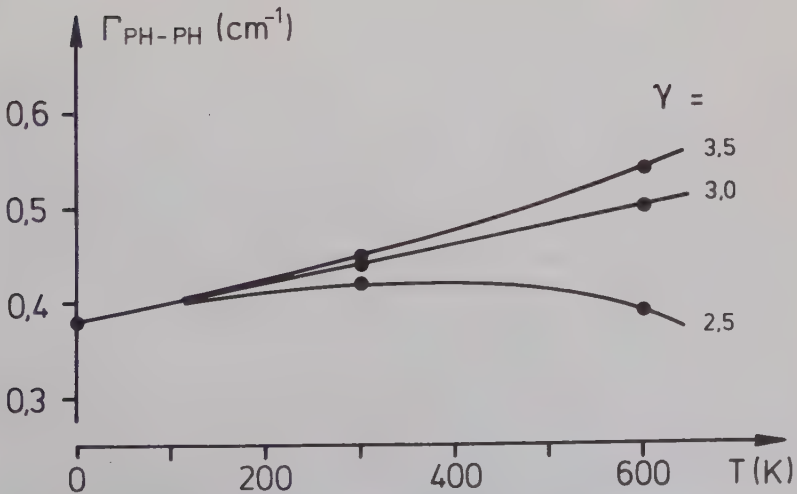


Abb. 16b Der optimale Beitrag der Phonon-Phonon-Relaxation zur Linienbreite als Funktion der Temperatur für verschiedene Grüneisen-Konstanten

Diese Grenze ist ein Indiz, daß die Grüneisen-Konstante (10) nicht zu klein abgeschätzt worden ist. Für $\gamma < 3$ beträgt die Anharmonizität zur Anpassung der Theorie an die Daten etwa $A = 8.8 \cdot 10^{-3}$, so daß bei $\gamma < 3.0$ die Anharmonizität bei 600 K über die Beobachtbarkeitsgrenze der Asymmetrie wächst und die Linienform sichtbar asymmetrisch wird. Das von uns bei 677 K gemessene Signal, siehe Abb. 13, ist aber symmetrisch.

Andererseits ergeben sich für die Anharmonizität A z.B. bei $\gamma = 3.5$ die Werte

$$\begin{aligned} A &< 10^{-3} \quad \text{für } T < 450 \text{ K}, \\ A &\approx 6 \cdot 10^{-3} \quad \text{für } T = 600 \text{ K}. \end{aligned} \quad (\gamma = 3.5)$$

Es kommt zu einem sprunghaften Einsetzen anharmonischer Beiträge, und die Anharmonizität steigt innerhalb von 150 K stark an. Zur Anpassung der Theorie bei 600 K muß jetzt $\Gamma_{\text{PH-PH}}$ mit 0.4 cm^{-1} gewählt werden. Für diese extreme Kombination von Parametern

$$\gamma = 3.5, \quad A = 6 \cdot 10^{-3}, \quad \Gamma_{\text{PH-PH}} = 0.4 \text{ cm}^{-1}$$

ergibt sich eine neue Beobachtbarkeitsgrenze für die Asymmetrie, die kleiner ist als $6 \cdot 10^{-3}$. Die beobachtete Linienform wird also wieder asymmetrisch.

Die Symmetrie der von uns beobachteten Raman-Signale beschränkt innerhalb unserer Modellannahmen die Grüneisen-Konstante auf das in (10) angegebene Intervall. Die weiteren Rechnungen wurden mit diesem Wert, $\gamma = 3.0$, durchgeführt.

Die Eingabeparameter ϕ'''/ϕ'' und $\Gamma_{\text{PH-PH}}$ wurden für $T = 300, 600 \text{ K}$ den experimentellen Daten angepaßt. Die lineare Interpolation ergibt:

$$\begin{aligned} (14) \quad \phi'''/\phi'' &= (3 \cdot 10^6 + 7.83 \cdot 10^4 \cdot T) \text{ cm}^{-1}, \\ \Gamma_{\text{PH-PH}} &= (0.38 + 2 \cdot 10^{-4} \cdot T) \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Mit diesen temperaturabhängigen Parametern wurden die Phononenergie und -linienbreite als Funktionen der Temperatur berechnet. Die Abb. 17 und 18 zeigen, daß unser Modell gut mit den experimentellen Daten vereinbar ist. Die Abbildungen enthalten neben unseren Daten auch die Daten von GRANT et al. /140/ und CAGLIOTTI et al. /139/. Die Abb. 19 zeigt die 2. und 3. Ableitung, Φ'' und Φ''' , des effektiven Potentials als Funktionen der Temperatur. Φ'' wurde aus den Phononenergien der quasiharmonischen Näherung nach (5) berechnet, Φ''' wurde aus (14) berechnet. Die Abb. 20 zeigt die Zerfallskonstante $\Gamma_{\text{PH-PH}}$ und die Anharmonizität A als Funktionen der Temperatur. Die Extrapolation der Anharmonizität in den Tieftemperaturbereich ergibt Werte, die mit der Annahme (9) verträglich sind, daß in diesem Bereich die Anharmonizität vernachlässigbar klein ist.

In der Abb. 19 fällt auf, daß die 3. Ableitung Φ''' stärker temperaturabhängig ist als die zweite Ableitung. Aus der in 4.5 beschriebenen Theorie thermischer Effekte kann man folgern, daß die Temperaturabhängigkeit der 3. Ableitungen des Potentials im wesentlichen durch die 4. Ableitungen bestimmt wird, vgl. z.B. 3.5 (12g). Obwohl es sich bei Φ''' lediglich um eine Ableitung des räumlichen Potentials in der x,y-Ebene handelt, ist die Frage nach dem Einfluß der höheren Ableitungen auf das Eigenwertspektrum des anharmonischen Oszillators berechtigt. Von der Störungsrechnung her sind eine Aufspaltung der noch zweifach entarteten Eigenwerte und eine weitere Verschiebung der Eigenwerte zu erwarten, die aber klein gegen die Übergangsenergie des Raman-Effektes ist. Wir nehmen deshalb an, daß sich qualitativ nichts an der in dieser Arbeit vorgeschlagenen Analyse des Einflusses der expliziten Anharmonizität auf die Energie und Linienbreite der TO-Phononen ändert.

Die Linienbreiten der von uns gemessenen Raman-Signale für $T = 623, 677 \text{ K}$ weichen erheblich von den theoretischen Werten ab.

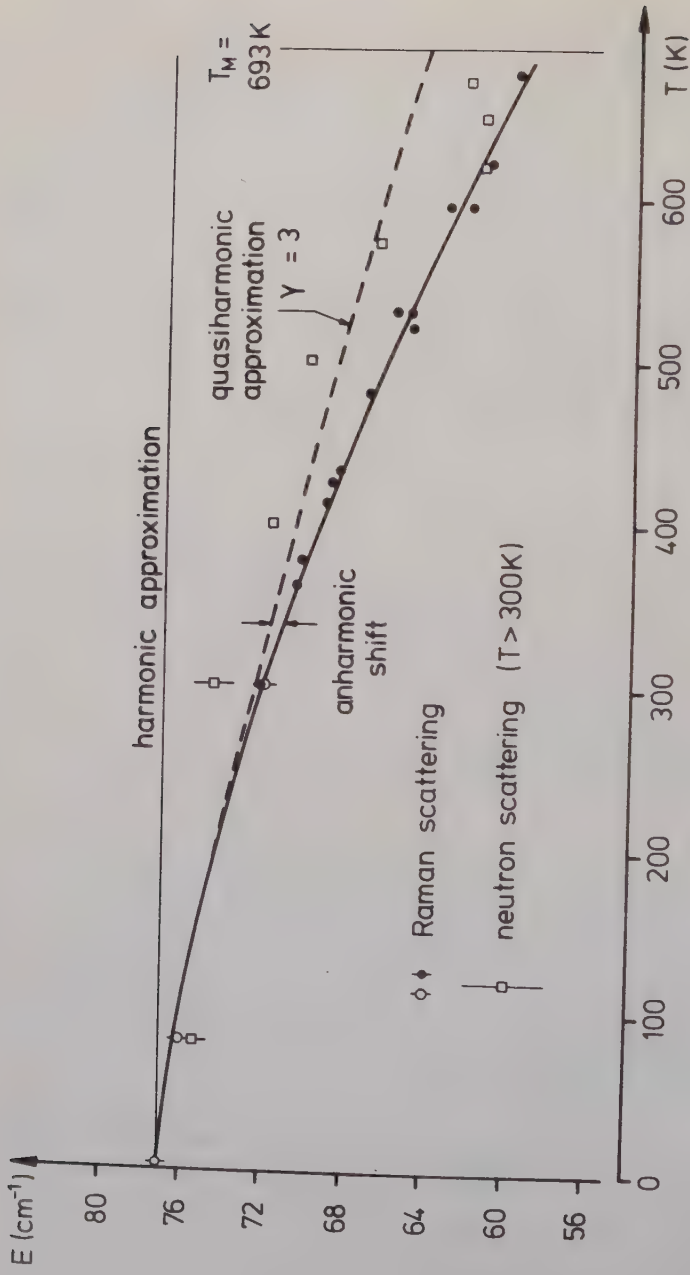


Abb. 17 Die Phonon-Energie als Funktion der Temperatur
Messwerte und Anpassung der Theorie

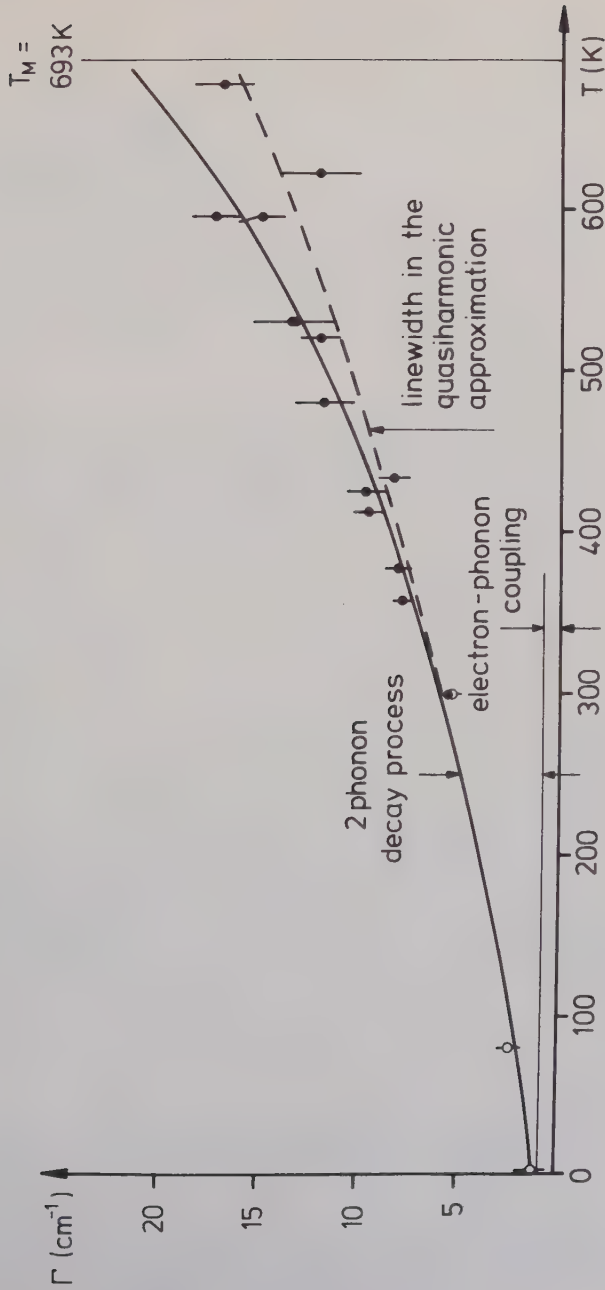


Abb. 18 Die Phonon-Linienbreite als Funktion der Temperatur
Messwerte und Anpassung der Theorie

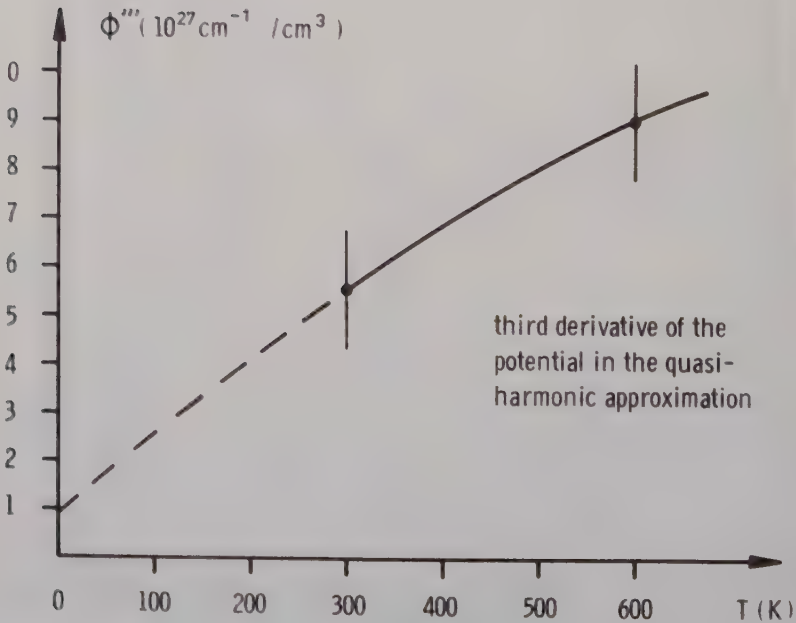
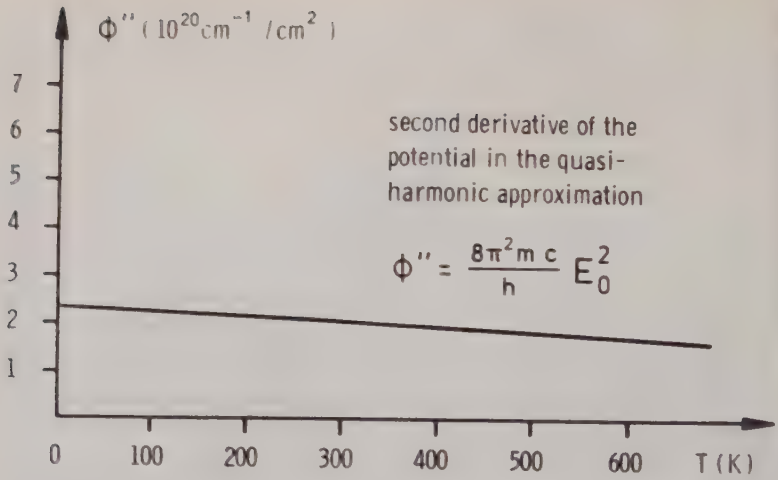


Abb. 19 Die 2. und 3. Ableitung des effektiven Potentials als Funktionen der Temperatur. Anpassung der Theorie bei 300 K und 600K.

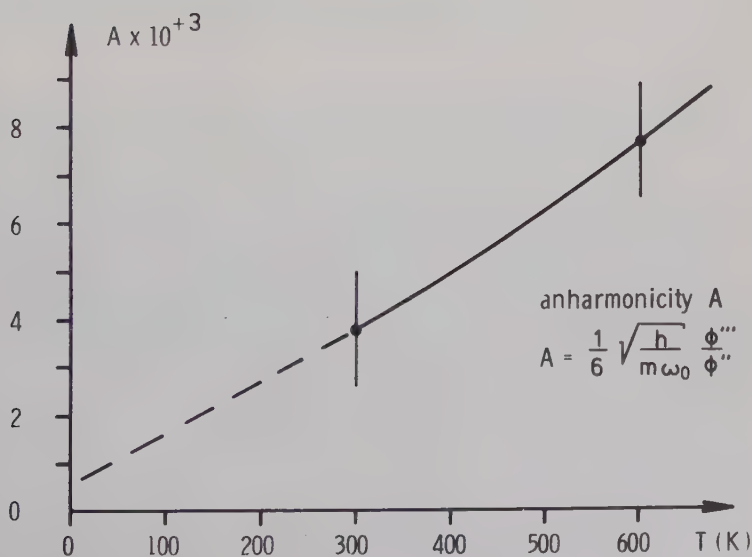
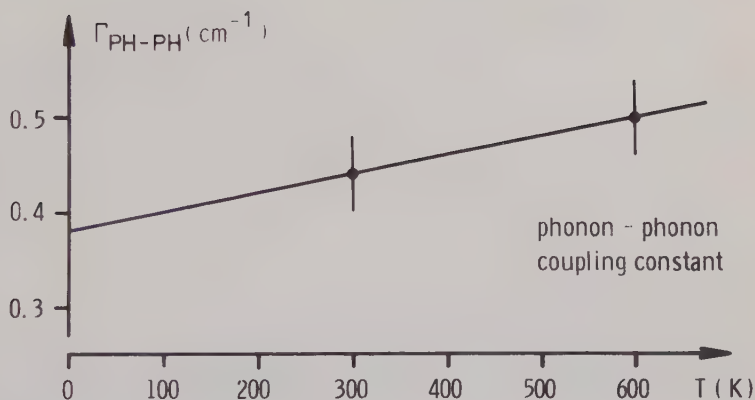


Abb. 20 Der Beitrag der Phonon-Phonon-Relaxation zur Linienbreite und die Anharmonizität des Potentials als Funktionen der Temperatur

Bei Messungen in diesem Temperaturbereich ist zu berücksichtigen, daß die experimentellen Daten bei Linien mit Lorentzform wegen der großen Linienbreiten und eines Signal-Rausch-Verhältnisses von etwa $\leq 3:1$ empfindlich von der Bestimmung des Untergrundes abhängen. Es besteht immer die Gefahr, den Untergrund wegen der weitreichenden Flanken der Lorentzlinien zu hoch abzuschätzen; die Linienbreiten werden dann zu klein abgeschätzt. Aber dieser systematische Fehler reicht für eine befriedigende Erklärung der gefundenen kleinen Linienbreiten nicht aus.

Einen Einfluß der Probenpräparation auf die Raman-Signale, wie er z.B. von BRYA /183/ sowie EVANS und USHIODA /184/, /185/ nachgewiesen wurde, haben wir nicht beobachtet. Eine 24-stündige Wärmebehandlung der Proben bei 600 K hatte z.B. deutliche Einflüsse auf die mechanischen Eigenschaften der Probe. Durch den sich einstellenden Gleichgewichtszustand der Fehlstellen und Spannungen wurden die Proben weich und biegsam; jedoch haben wir keinen reproduzierbaren Effekt auf die Raman-Signale beobachtet.

Die Arbeiten von EMEL'YANOV /186/-/188/ über den Einfluß des optischen Pumpens nahe Resonanzübergängen im Festkörper auf die Linienbreite von Phononen zeigen, daß die Linienbreite infolge des Pumpprozesses abnehmen kann. Dieser Effekt ist für optische Phononen in Metallen bisher nicht nachgewiesen. Wir haben Zweifel, daß sich damit die kleinen Linienbreiten bei $T = 623, 677$ K erklären ließen, da wir mit einer konstanten Strahlungsleistung von 500 mW für alle Messungen gearbeitet haben. Die Frage nach der Ursache der kleinen Linienbreiten bleibt deshalb offen; es ist zu beachten, daß die Phononenergien bei $T = 623, 677$ K der Theorie gut folgen.

Wir fassen die wichtigsten Ergebnisse des Experiments zusammen:

- (15a) Für die TO-Schwingungen bei $\vec{q}=\vec{0}$ in Zink wurde die Grüneisen-Konstante bestimmt, der wir den theoretischen Wert gegenüberstellen:

$$\gamma(\text{EXP}) = 3.0 \pm 0.2$$

$$\gamma(\text{TH}) = 3.2 \quad \text{MAURYA und SRIVASTAVA /110/ .}$$

- (15b) Die Anharmonizität wächst monoton mit der Temperatur von etwa $0.5 \cdot 10^{-3}$ bei OK auf $7.5 \cdot 10^{-3}$ bei 600 K.

Die 3. Ableitungen des Potentials in der x,y-Ebene haben die Größenordnung $\Phi''' = 1 \dots 9 \cdot 10^{27} \text{ cm}^{-1}/\text{cm}^3$.

- (15c) Im Tieftemperaturbereich $T < 100 \text{ K}$ ist der Beitrag der expliziten Anharmonizität zur Energie und Linienbreite der TO-Phononen bei $\vec{q}=\vec{0}$ vernachlässigbar.

- (15d) Die von CAGLIOTTI et al. /139/ behauptete Feinstruktur des TO-Phonon-Signals bei der Neutronenstreuung kann nicht bestätigt werden.

Die Eigenschaft (15c) der Anharmonizität bedeutet für das theoretische Verständnis der Gitterdynamik, daß wenigstens in der Umgebung des Γ -Punktes der Brillouin-Zone die Dispersionsflächen für $T < 100 \text{ K}$ nicht auch noch von explizit anharmonischen Effekten neben den in Kap. 4.1 - 4.4 beschriebenen Effekten zu mehr als 1% abhängen.

10. Ausblick

Die experimentellen Möglichkeiten der Laser-Raman-Streuung zur Erforschung der Gitterdynamik sind auf den Rahmen unseres Experiments beschränkt. Die erreichte Meßgenauigkeit liegt vermutlich an der Grenze, an der allgemeine Gittereigenschaften durch individuelle Probeneigenschaften modifiziert werden.

Der erfolgreiche Nachweis der Anharmonizität bei Zink lenkt noch einmal das Interesse auf Beryllium, dessen Phononenspektrum im K-Punkt der Brillouin-Zone auf eine ungleich stärkere Anharmonizität schließen läßt, siehe Kap. 4.4, /151/, /189/. Es ist möglich, daß bei Be im Gegensatz zu Zn die Anharmonizität auch im Tieftemperaturbereich nicht vernachlässigt werden darf.

In der Theorie der Gitterdynamik werden wir die weitere Anwendung der selbstkonsistenten Theorie anharmonischer Kristalle, siehe WERTHAMER /190/, mit Interesse beobachten. In Kombination mit der dielektrischen Funktion von GELDART und TAYLOR /191/ ist sie bisher erst auf die Alkalimetalle Na /134/ und K /131/ angewendet worden. Die dielektrische Funktion dieser Autoren ist vermutlich die zur Zeit beste Theorie, vgl. die kritische Diskussion bei GELDART und TAYLOR /192/, doch ist sie auch die formal schwierigste, und sie liegt bisher nur in tabellierter Form vor.

11. Anhang - Mathematische Probleme

11.1 Anhang I

Der Anhang I enthält Umformungen der nichtadiabatischen Operatoren

$$A_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{M} \sum_j \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx \frac{\partial}{\partial x_j} ,$$

$$B_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j^2} dx .$$

(1) Es ist $A_{nn} = 0$.

Für stationäre Zustände ist $\tilde{\varphi}_n(x, X)$ reell, daraus folgt:

$$0 = \frac{\partial}{\partial x_j} \int \tilde{\varphi}_n^* \tilde{\varphi}_n dx = \int \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_n dx + \int \tilde{\varphi}_n \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} dx = 2 \int \tilde{\varphi}_n \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} dx$$

$$0 = -\frac{\hbar^2}{M} \sum_j \int \tilde{\varphi}_n \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} dx \frac{\partial}{\partial x_j} = A_{nn} .$$

(2) Für $n \neq n'$ ist $A_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{M} \frac{1}{E_{n'} - E_n} \sum_j \int \tilde{\varphi}_{n'}^* \frac{\partial W}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_n dx \frac{\partial}{\partial x_j}$.

Zum Beweis gehen wir vom Elektronen-Hamiltonoperator aus.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (H^{EL} \tilde{\varphi}_{n'}) = \frac{\partial}{\partial x_j} (E_{n'}^{EL} \tilde{\varphi}_{n'})$$

$$\frac{\partial W}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_{n'} + H \cdot \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} = \frac{\partial E_{n'}^{EL}}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_{n'} + E_{n'}^{EL} \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j}$$

$$\int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial W}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_{n'} dx + \int \tilde{\varphi}_n^* H \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx = \frac{\partial E_{n'}^{EL}}{\partial x_j} \int \tilde{\varphi}_n^* \tilde{\varphi}_{n'} dx + E_{n'}^{EL} \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx$$

$$\int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial W}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_{n'} dx + E_n^{EL} \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx = E_{n'}^{EL} \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx$$

$$(E_{n'}^{EL} - E_n^{EL}) \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx = \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial W}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_{n'} dx$$

Daraus folgt unmittelbar die Behauptung.

$$(3) \quad B_{nn} = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \int \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} \right)^2 dx$$

Aus (1) folgt für die reellen, stationären Zustände:

$$0 = \int \left(\tilde{\varphi}_n \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_n \right) dx$$

$$0 = \frac{\partial}{\partial x_j} \int \left(\tilde{\varphi}_n \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} + \frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} \tilde{\varphi}_n \right) dx = 2 \int \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j} \right)^2 dx + 2 \int \tilde{\varphi}_n \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_n}{\partial x_j^2} dx$$

(4) Für $n \neq n'$ ist

$$B_{nn'} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{E_{n'} - E_n} \left\{ \sum_j \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial^2 W}{\partial x_j^2} \tilde{\varphi}_{n'} dx + 2 \int \tilde{\varphi}_n^* \left(\frac{\partial W}{\partial x_j} - \frac{\partial E_{n'}}{\partial x_j} \right) \tilde{\varphi}_{n'} dx \right\}$$

Die Rechnung verläuft analog zu (2).

$$\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (H \tilde{\varphi}_{n'}) = \frac{\partial^2}{\partial x_j^2} (E_{n'}^{EL} \tilde{\varphi}_{n'})$$

$$\frac{\partial^2 W}{\partial x_j^2} \tilde{\varphi}_{n'} + 2 \frac{\partial W}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} + H \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j^2} =$$

$$\frac{\partial^2 E_{n'}^{EL}}{\partial x_j^2} + 2 \frac{\partial E_{n'}^{EL}}{\partial x_j} \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} + E_{n'}^{EL} \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j^2}$$

$$(E_{n'}^{EL} - E_n^{EL}) \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial^2 \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j^2} dx = \int \tilde{\varphi}_n^* \frac{\partial^2 W}{\partial x_j^2} \tilde{\varphi}_{n'} dx + 2 \int \tilde{\varphi}_n^* \left(\frac{\partial W}{\partial x_j} - \frac{\partial E_{n'}^{EL}}{\partial x_j} \right) \frac{\partial \tilde{\varphi}_{n'}}{\partial x_j} dx$$

Daraus folgt unmittelbar die Behauptung.

11.2 Anhang II

Der Anhang II enthält Abschätzungen des dynamischen Beitrags der indirekten Wechselwirkung und des nichtadiabatischen Terms B_{nn} in der harmonischen Näherung.

- (1) Der dynamische Beitrag der indirekten Wechselwirkung in der harmonischen Näherung

Wir entwickeln das Elektron-Ion-Kristallpotential für kleine Auslenkungen $\vec{u}_{\lambda\mu}$ der Gitterionen um die Ruhelage des Gitters. Der gesuchte dynamische Energiebeitrag ist dann der Energiebeitrag der 2. Ordnung der Störungstheorie.

$$\Delta E_o^{(2)} = \sum_{ij} \left\{ \sum_{n' \neq 0} \frac{\langle \tilde{o} | \frac{\partial W}{\partial x_i} | \tilde{n}' \rangle \langle \tilde{n}' | \frac{\partial W}{\partial x_j} | \tilde{o} \rangle}{E_o^{EL} - E_{n'}^{EL}} + \langle \tilde{o} | \frac{1}{2} \frac{\partial^2 W}{\partial x_i \partial x_j} | \tilde{o} \rangle \right\} u_i u_j$$

Aus der Störungstheorie folgt für die Ableitung des Zustandes nach den Gitterkoordinaten:

$$\frac{\partial \tilde{\varphi}_o}{\partial x_i} \Big|_{x_i = x_i^c} = \sum_{n' \neq c} \frac{\langle \tilde{n}' | \frac{\partial W}{\partial x_i} | \tilde{o} \rangle}{E_o^{EL} - E_{n'}^{EL}} \tilde{\varphi}_{n'}, \quad \text{also gilt:}$$

$$\Delta E_0^{(2)} = \sum_{i,j} \left\{ \tilde{\varphi}_i^* \frac{\partial W}{\partial X_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}_0}{\partial X_j} \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left(\tilde{\varphi}^* \frac{\partial^2 W}{\partial X_i \partial X_j} \tilde{\varphi} \right) \right\} u_i u_j .$$

Zur Abschätzung dieses Ausdrucks gehen wir von der Darstellung des Gesamtzustandes der Elektronen aus:

$$\tilde{\varphi}_0(x, X) = \prod_n \varphi_n(\vec{r}, X) .$$

Das ist ein Produkt aus allen besetzten Einteilchen-Zuständen der Quasi-Elektronen. Wir berechnen zuerst die allgemeine Ableitung nach den Gitterkoordinaten, wobei wir wieder für kleine Auslenkungen der Gitterionen aus der Ruhelage eine störungstheoretische Entwicklung annehmen.

$$\varphi_n(\vec{r}, X^0 + u) = \varphi_n(\vec{r}, X^0) + \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' | \frac{\partial W_{\text{TOT}}^{\text{EL}}}{\partial X_j} | n \rangle}{E_n - E_{n'}} \varphi_{n'}(\vec{r}, X^0) \cdot u_j + \dots$$

$$\left. \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_j} \right|_{X_j = X_j^0} = \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n' | \frac{\partial W_{\text{TOT}}^{\text{EL}}}{\partial X_j} | n \rangle}{E_n - E_{n'}} \varphi_{n'}(\vec{r}, X^0)$$

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial X_j} = \sum_n \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_j} \prod_{n' \neq n} \varphi_{n'}$$

Die weitere Rechnung ist einfach:

$$\int \tilde{\varphi}_0^* \frac{\partial W}{\partial X_i} \frac{\partial \tilde{\varphi}_0}{\partial X_j} dx = \sum_n \int \left(\prod_m \varphi_m^* \right) \cdot \frac{\partial W_{\text{KR}}^{\text{EL}}(\vec{r}_n)}{\partial X_i} \left(\sum_{n'} \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial X_j} \prod_{n'' \neq n'} \varphi_{n''} \right) dx \\ = \sum_{\substack{n, n' \\ n \neq n'}} \int \left(\prod_{\substack{m \neq n \\ m \neq n'}} \varphi_m^* \varphi_m \right) \varphi_n^* \varphi_{n'} \cdot \frac{\partial W_{\text{KR}}^{\text{EL}}(\vec{r}_n)}{\partial X_i} \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial X_j} \varphi_n dx \\ + \sum_n \int \left(\prod_{m \neq n} \varphi_m^* \varphi_m \right) \varphi_n^* \frac{\partial W_{\text{KR}}^{\text{EL}}(\vec{r})}{\partial X_i} \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_j} dx \\ = \sum_{\substack{n, n' \\ n \neq n'}} \int \varphi_n^* \frac{\partial W_{\text{KR}}^{\text{EL}}}{\partial X_i} \varphi_n d\vec{r}_n^3 \int \varphi_{n'}^* \frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial X_j} d\vec{r}_{n'}^3 \\ + \sum_n \int \varphi_n^* \frac{\partial W_{\text{KR}}^{\text{EL}}}{\partial X_i} \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_j} d\vec{r}_n^3 .$$

Die erste Summe ist Null, da $\varphi_{n'}$ und $\frac{\partial \varphi_{n'}}{\partial X_j}$ zueinander orthogonal sind.

Daraus folgt insgesamt:

$$\begin{aligned} \Delta E^{(2)} &= \sum_{ij} \left\{ \sum_n \int \varphi_n^* \frac{\partial W_{KR}^{EL}}{\partial X_i} \frac{\partial \varphi_n}{\partial X_j} d^3 \vec{r}_n + \frac{1}{2} \int \varphi_n^* \frac{\partial W_{KR}^{EL}}{\partial X_i \partial X_j} \varphi_n d^3 \vec{r}_n \right\} u_i u_j \\ &= \sum_{ij} \left\{ \sum_n \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n | \frac{\partial W_{KR}^{EL}}{\partial X_i} | n' \rangle \langle n' | \frac{\partial W_{TOT}^{EL}}{\partial X_j} | n \rangle}{E_n - E_{n'}} + \frac{1}{2} \sum_n \langle n | \frac{\partial^2 W_{KR}^{EL}}{\partial X_i \partial X_j} | n \rangle \right\} u_i u_j. \end{aligned}$$

(2) Abschätzung von B_{00}

Nach Anhang I ist

$$B_{00} = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_j \int \left(\frac{\partial \tilde{\varphi}_0}{\partial X_j} \right)^2 dx.$$

Aus der oben in (1) angegebenen Abschätzung von $\frac{\partial \tilde{\varphi}_0}{\partial X_j}$ folgt:

$$B_{00} = \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{\substack{n' \neq 0 \\ j}} \frac{|\langle \tilde{n}' | \frac{\partial W}{\partial X_j} | \tilde{c} \rangle|^2}{(E_c - E_{n'})^2}.$$

Dieser Ausdruck ist wegen des Faktors $\hbar^2/2M$ und des Quadrats der Energiedifferenz im Nenner klein gegen $\Delta E_0^{(2)}$ und wird deshalb vernachlässigt.

11.3 Anhang III

Der Anhang III enthält die Lösung des Eigenwertproblems

$$(1a) \quad \left\{ s^2 \frac{d^2}{ds^2} + s \frac{d}{ds} - (s^4 - 2s^2\lambda + m^2) \right\} \chi(s) = 0$$

zu den Randbedingungen

$$(1b) \quad \lim_{s \rightarrow 0} |\chi(s)| < +\infty \quad \lim_{s \rightarrow 0} |\chi'(s)| < +\infty$$

$$(1c) \quad \lim_{s \rightarrow \infty} \chi(s) = 0 \quad \lim_{s \rightarrow \infty} \chi'(s) = 0$$

Wir substituieren:

$$\chi(s) = \frac{u(x)}{\sqrt{x}} \quad \text{mit} \quad x = s^2$$

Zur Umrechnung der Differentialgleichung notieren wir die Beziehungen

$$\frac{d\chi}{ds} = \frac{d\chi}{dx} \frac{dx}{ds} = 2 \frac{du}{dx} - \frac{u}{x}$$

$$\frac{d^2\chi}{ds^2} = \frac{d^2\chi}{dx^2} \left(\frac{dx}{ds} \right)^2 + \frac{d\chi}{dx} \frac{d^2x}{ds^2} = 4\sqrt{x} \frac{d^2u}{dx^2} - \frac{2}{\sqrt{x}} \frac{du}{dx} + \frac{2u}{x\sqrt{x}}$$

(1a) geht dann über in

$$x(4\sqrt{x} u'' - \frac{2u'}{\sqrt{x}} + \frac{2u}{x\sqrt{x}}) + \sqrt{x}(2u' - \frac{u}{x}) - (x^2 - 2x\lambda + m^2) \cdot \frac{u(x)}{\sqrt{x}} = 0$$

Daraus erhalten wir nach Multiplikation mit $\sqrt{x}$:

$$(2) \quad \left\{ 4x^2 \frac{d^2}{dx^2} + (-x^2 + 2x\lambda + 1 - m^2) \right\} u(x) = 0$$

(2) ist eine WHITTAKERSche Differentialgleichung, welche durch die Transformation

$$u(x) = x^{\frac{1+m}{2}} \cdot e^{-\frac{x}{2}} \cdot v(x)$$

in eine KUMMERSche Differentialgleichung übergeht (vgl. KAMKE /193/):

$$(3) \quad x v''(x) + (m+1-x) v'(x) + \left(\frac{\lambda-1-m}{2}\right) v(x) = 0.$$

Die allgemeine KUMMERSche Differentialgleichung hat die Gestalt

$$(3a) \quad x v''(x) + (b-x) v'(x) - a v(x) = 0,$$

und ihre Lösungen sind die konfluenten hypergeometrischen Funktionen ${}_1F_1(a, b, x)$. Vollständige Lösungssysteme von (3a), die Eigenschaften der konfluenten hypergeometrischen Funktionen und deren asymptotische Darstellung findet man in der speziellen Monographie von SLATER /194/. Mit den dort angegebenen Hilfsmitteln zeigt man leicht, daß das Eigenwertproblem (1) genau die folgenden Lösungen hat:

$$(4) \quad n = \frac{1}{2}(\lambda - 1 - m) = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Die Eigenfunktionen werden aus den Lösungen von (3)

$$v(x) = C \cdot {}_1F_1(-n, 1+m, x) = C \cdot \sum_k \frac{(-n)_k}{(1+m)_k} \cdot \frac{x^k}{k!}$$

$$(a)_k = a(a+1) \cdot \dots \cdot (a+k-1)$$

konstruiert. Die normierten Funktionen

$$\mathcal{L}_n^m(s) = \sqrt{\frac{(m+n)!}{n!}} \frac{1}{m!} s^m e^{-\frac{s^2}{2}} {}_1F_1(-n, 1+m, s^2)$$

heißen verallgemeinerte LAGUERRESche Funktionen.

Wir untersuchen noch die Entartung der Eigenwerte. Aus (4) folgt sofort $\lambda > 0$.

Für $\lambda = 2k+1$ ist

$2k+1 = 2n+1+m$ und

$m = 2(k-n)$ mit

$0 \leq n \leq k$.

Für $\lambda = 2k+2$ ist

$2k+2 = 2n+1+m$ und

$m = 2(k-n) + 1$ mit

$0 \leq n \leq k$.

Daraus folgt für die Entartung von λ unter Berücksichtigung der Parität P:

(5) Die Eigenwerte λ sind λ -fach entartet.

Der Eigenwert $\lambda = 2k+1$ hat nur Eigenfunktionen zu geradzahligem m .

Der Eigenwert $\lambda = 2k+2$ hat nur Eigenfunktionen zu ungeradzahligem m .

11.4 Anhang IV

Der Anhang IV enthält die Störungsrechnung für den zweidimensionalen, anharmonischen Oszillator. Das anharmonische Potential hat die Gestalt

$$(1a) \quad \phi_{AH} = \frac{1}{3!} \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial r^3} \right|_{r=0} \cdot r^3.$$

Das Potential und seine Ableitungen haben die Symmetrie D_{3h} . Wir nehmen an, daß sich die Winkelabhängigkeit der 3. Ableitung als ein Faktor schreiben läßt, dann gilt

$$(1b) \quad \Phi_{RH} = \frac{1}{3!} \Phi''' \cdot r^3 \sqrt{2} \cos 3\varphi \quad \text{mit} \quad \Phi''' = \left. \frac{\partial^3 \Phi}{\partial r^3} \right|_{r=0, \varphi=0}.$$

Der Übergang auf dimensionslose Größen (siehe 9. (5)) ergibt

$$(1c) \quad \Phi_{RH} = \frac{a^3}{3!} \frac{\Phi''' \cdot \rho^3}{\omega} \cdot \sqrt{2} \cos 3\varphi = \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\omega} \rho^3 \sqrt{2} \cos 3\varphi.$$

In Zylinderkoordinaten (ρ, φ, ξ) ist die Berechnung von Matrixelementen des anharmonischen Potentials schwierig, weil die Eigenfunktionen von ρ^2 abhängen. Dagegen ist die Rechnung in kartesischen Koordinaten (ξ, η, ζ) einfach. Der Hamiltonoperator des zweidimensionalen harmonischen Oszillators (siehe 9. (6a))

$$(2a) \quad H = -\left(\frac{\partial^2}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \eta^2}\right) + (\xi^2 + \eta^2)$$

läßt sich in eindimensionale Hamiltonoperatoren separieren, deren Eigenfunktionen HERMITESche Funktionen $\mathcal{H}_n(\xi)$ sind:

$$(2b) \quad \mathcal{H}_n(\xi) = \frac{(-1)^n}{\sqrt{2^n n! \sqrt{\pi}}} e^{-\frac{\xi^2}{2}} H_n(\xi)$$

$H_n(\xi)$ - HERMITESches Polynom n-ten Grades .

(2c) Die Eigenfunktionen von H zum Eigenwert $\lambda = n+1$, $\lambda = 1, 2, 3, \dots$ sind:

$$\psi_{n,k}(\xi, \eta) = g_{n-k}(\xi) \cdot g_k(\eta)$$

$$0 \leq k \leq n$$

Wir rechnen das anharmonische Potential in kartesischen Koordinaten um:

$$\varphi = \varphi' + \frac{\pi}{12}, \quad \xi = \rho \cdot \cos \varphi', \quad \eta = \rho \cdot \sin \varphi'$$

$$\begin{aligned} \Phi_{AH} &= \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''} \rho^3 \sqrt{2} \cos \varphi = \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''} \rho^3 (\cos 3\varphi' - \sin 3\varphi') \\ &= \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''} \rho^3 (\cos^3 \varphi' - 3 \cos^2 \varphi' \sin \varphi' - 3 \cos \varphi' \sin^2 \varphi' + \sin^3 \varphi') \\ &= \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''} (\xi^3 - 3\xi^2\eta - 3\xi\eta^2 + \eta^3) \end{aligned}$$

(3) Wir definieren die Anharmonizität A durch

$$A = \frac{a}{3!} \frac{\Phi'''}{\Phi''}$$

Dann ist

$$\Phi_{AH} = A \cdot (\xi^3 - 3\xi^2\eta - 3\xi\eta^2 + \eta^3)$$

Zur Durchführung der Störungsrechnung notieren wir die folgenden Rekursionsformeln:

$$(4a) \quad 2x \cdot H_n(x) = H_{n+1}(x) + 2n H_{n-1}(x),$$

$$(4b) \quad 4x^2 H_n(x) = H_{n+2}(x) + (4(n-1) + 6) H_n(x) + 4n(n-1) H_{n-2}(x),$$

$$(4c) \quad 8x^3 H_n(x) = H_{n+3}(x) + 6(n+1) H_{n+1}(x) + 12n^2 H_{n-1}(x) + 8n(n-1)(n-2) H_{n-3}(x).$$

Setzen wir formal $H_{-1} = H_{-2} = H_{-3} = 1$, so gelten diese Formeln für alle $n = 0, 1, 2, \dots$

Aus den Rekursionsformeln liest man unmittelbar ab:

(5a) Die Matrixelemente von Φ_{AH} zu Eigenfunktionen (2c) des gleichen Eigenwertes E_n sind Null.

(5b) Alle Diagonalelemente von Φ_{AH} in der Basis (2c) sind Null.

Wegen (5a) kann die bekannte Störungsrechnung für nicht-entartete Eigenwerte benutzt werden. Aus (5b) folgt, daß das anharmonische Potential erst in der zweiten Ordnung der Störungsrechnung zur Energie beiträgt. Die Rechnung ist elementar und ergibt:

(6) Es sei $n = \lambda - 1$, $0 \leq k \leq n$

$$\begin{aligned} \Delta \lambda_k &= -\frac{\hbar^2}{2} \left\{ 30(n-k)^2 + 30(n-k) + 11 \right\} & \begin{array}{l} \text{Term} \\ \downarrow \\ \xi^3 \end{array} \\ &- \frac{3\hbar^2}{2} \left\{ k(16(n-k) + 8) + 10(n-k)^2 + 18(n-k) + 5 \right\} & | \quad 3\xi^2\eta \\ &- \frac{3\hbar^2}{2} \left\{ (n-k)(16k + 8) + 10k^2 + 18k + 5 \right\} & | \quad 3\xi\eta^2 \\ &- \frac{\hbar^2}{2} \left\{ 30k^2 + 30k + 11 \right\} & | \quad \eta^3 \end{aligned}$$

(7) Wir setzen jetzt $\lambda_k = \lambda + \Delta \lambda_k$ und mit $n = \lambda - 1$

$\lambda_k = E_{n,k} / \hbar \omega_0$, ω_0 -Phononfrequenz des harmonischen Oszillators.

Die Zusammenfassung von (6) unter Beachtung der Definitionen (7) ergibt das folgende Eigenwertspektrum:

$$(8) \quad \lambda_k = \frac{E_{n,k}}{\hbar \omega_0} = 1 - 26A^2 \quad (T1)$$

$$+ n(1 - 54A^2 - 30A^2 n) \quad (T2)$$

$$+ 12A^2 \cdot k(n-k) \quad (T3)$$

(T1) - Nullpunktsenergie der quasiharmonischen Näherung mit anharmonischer Korrektur.

(T2) - n-Phonon-Energie der quasiharmonischen Näherung mit anharmonischer Korrektur.

(T3) - Energie der anharmonischen Aufspaltung des n-ten angeregten Zustandes der quasiharmonischen Näherung.

Wir bezeichnen die aus dem Eigenwert λ des harmonischen Oszillators durch teilweise Aufhebung der Entartung hervorgegangenen Eigenwerte λ_k als das λ -te Multiplett. Wir notieren die folgenden Eigenschaften:

(9a) Für alle k mit $0 \leq k \leq n$ ist $\lambda_k = \lambda_{n-k}$.

(9b) Der λ -fach entartete Eigenwert des harmonischen Oszillators spaltet auf in ein Multiplett von

a) $\lambda = 2\ell + 1$: ℓ zweifach entarteten Eigenwerten und einen einfachen Eigenwert.

b) $\lambda = 2\ell + 2$: $\ell+1$ zweifach entarteten Eigenwerten.

(9c) Die zweifach entarteten Eigenwerte $\lambda_k = \lambda_{n-k}$ haben die Eigenfunktionen

$$\langle \xi, \eta | n-k, k \rangle = g_{n-k}(\xi) g_k(\eta),$$

$$\langle \xi, \eta | k, n-k \rangle = g_k(\xi) g_{n-k}(\eta).$$

11.5 Anhang V

Der Anhang V enthält die Berechnung der spektralen Intensität des Raman-Signals des anharmonischen Oszillators aus Anhang IV. Die spektrale Intensität hängt nach 5.(7) vom thermischen Erwartungswert der Übergangswahrscheinlichkeit $\langle |A(\vec{c}, j)|^2 \rangle_T$ ab:

$$I(\omega) \sim \langle |A(\vec{c}, j)|^2 \rangle_T .$$

Wir stellen zuerst die möglichen 1-Phonon Übergänge zusammen. Es gibt gemäß der zweidimensionalen Oszillation zwei Typen von Übergangsamplituden:

$$(1a) \quad \langle n'-k', k' | \xi | n-k, k \rangle ,$$

$$(1b) \quad \langle n'-k', k' | \eta | n-k, k \rangle .$$

Aus dem System der Eigenfunktionen Anhang IV (9c) folgt sofort;

- (2) Die Übergangsamplitude zwischen Zuständen innerhalb des λ -ten Multipletts ist Null. Es gibt nur Übergänge des λ -ten zum $(\lambda + 1)$ -ten Multiplett (Stokes-Ramanstreuung) und zum $(\lambda - 1)$ -ten Multiplett (Antistokes-Ramanstreuung).

Wir studieren nur die Stokes-Ramanstreuung. Die Übergangswahrscheinlichkeit w und die Übergangsenergie ΔE sind für die Übergangstypen (1a) und (1b):

$$(3a) \quad W_a(|n-k', k'\rangle \rightarrow |n-k'+1, k'\rangle) = C_a(n-k'+1)$$

$$\Delta E_{nk'}^{(a)} = E_{n+1, k'} - E_{n, k'} ,$$

$$(3b) \quad W_b(|n-k, k\rangle \rightarrow |n-k, k+1\rangle) = C_b(k+1)$$

$$\Delta E_{n,k}^{(b)} = E_{n+1,k+1} - E_{n,k}.$$

Wegen $\langle k+1, n-k | \xi | k, n-k \rangle = \langle n-k, k+1 | \eta | n-k, k \rangle$ und

$$\Delta E_{n,k'}^{(a)} = E_{n+1,k'} - E_{n,k'} = E_{n+1,n+1-k} - E_{n,n-k'}$$

gilt für $k' = n-k$:

$$W_a(|k, n-k\rangle \rightarrow |k+1, n-k\rangle) = C_a(k+1)$$

$$= W_b(|n-k, k\rangle \rightarrow |n-k, k+1\rangle) = C_b(k+1)$$

$$\Delta E_{n,n-k}^{(a)} = \Delta E_{n,k}^{(b)}.$$

Je ein Übergang vom Typ (1a) kann daher mit einem Übergang vom Typ (1b) zusammengefaßt werden. Es genügt, mit den Übergängen vom Typ (1a) zu rechnen. Für die Übergangsenergie $\Delta E_{n,k}$ gilt nach Anhang IV(8):

$$(4) \quad \frac{\Delta E_{n,k}}{\hbar \omega_0} = 1 - 84A^2 \quad (T1)$$

$$- k \cdot 12A^2 - n \cdot 48A^2. \quad (T2)$$

Die Indizierung bei $\Delta E_{n,k}$ bezieht sich auf den Übergang (3) nicht auf den Inhalt der Formel (4)!

(T1) - Übergangsenergie des harmonischen Oszillators mit anharmonischer Korrektur.

(T2) - Anharmonische Linienverschiebung.

Für die Linienbreiten der Übergänge (3) nehmen wir an, daß bei $T = 0\text{K}$ die Phonon-Phonon-Relaxation mit $\Gamma(0)$ und die Elektron-Phonon-Relaxation mit $\Gamma_{\text{E-PH}}$ unabhängig vom speziellen Übergang zur Linienbreite beiträgt. Dann gilt:

(5) Für $|n, k\rangle \rightarrow |n+1, k\rangle$ bei der Temperatur T ist

$$\Gamma_{n,k}(T) = \Gamma_{\text{E-PH}} + \Gamma(0) \left(1 + 2 / \left(\exp \frac{\Delta E_{n,k}}{2k_B T} - 1 \right) \right).$$

Die Linienform des einzelnen Überganges ist nach 5.(7) lorentzförmig.

(6) Für $\omega_{n,k} = \Delta E_{n,k} / \hbar$ gilt:

$$I_{n,k}(\omega) = 2C_a(k+1) \frac{\Gamma_{n,k}}{2\pi} \cdot \left\{ (\omega - \omega_{n,k})^2 + \frac{\Gamma_{n,k}^2}{4} \right\}^{-1}.$$

Jede einzelne Linie multiplizieren wir mit der Besetzungswahrscheinlichkeit des Anfangszustandes. Dann summieren wir über alle Anfangszustände und erhalten das vollständige Raman-Signal:

$$\begin{aligned} (7) \quad I(\omega) &= \sum_n \sum_{k=0}^n I_{n,k}(\omega) \cdot \exp\left(-\frac{E_{n,k}}{k_B T}\right) / Z \\ Z &= \sum_n \sum_{k=0}^n \exp\left(-\frac{E_{n,k}}{k_B T}\right) \quad (\text{Zustandssumme}). \end{aligned}$$

Wir notieren noch zwei Eigenschaften des vollständigen Signals:

- (8a) Die Anharmonizität A führt zu einer Verbreiterung des vollständigen Signals, verglichen mit $\Gamma_{n,k}$, durch die Überlagerung der einzelnen Übergangssignale $I_{n,k}$.
- (8b) Die Linienform ist asymmetrisch wegen der Abnahme der Übergangsenergien mit wachsender Hauptquantenzahl n .

12. Literaturverzeichnis

- /1/ M. Born and K. Huang
Dynamical Theory of Crystal Lattices
Clarendon Press, Oxford 1954
- /1a/ S. 406-507
zit. Originalarbeit:
M. Born
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse 1,
1-3 (1951)
- /1b/ S. 391-395
zit. Originalarbeit:
W. Ledermann
Proc. Roy. Soc. A182, 362-377 (1943)
- /1c/ S. 248-255
zit. Originalarbeiten:
P.P. Ewald
Ann.Phys. (Leipzig) 64, 253-287 (1921)
- P.P. Ewald
Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse 3,
55-64 (1937-40)
- E.W. Kellermann
Phil. Trans. Roy. Soc. 238, 513-548 (1940)
- /1d/ S. 213-277
- /2/ E.G. Brovman and Yu. M. Kagan
Sov. Phys. JETP 25, 365-376 (1967)

- /3/ G.V. Chester
Adv. Phys. 10, 357-400 (1961)
- /4/ J.M. Ziman
Electrons and Phonons
Clarendon Press, Oxford 1967
S. 175-219
- /5/ A. Haug
Theoretische Festkörperphysik Bd.II
Verlag Franz Deuticke, Wien 1970
S. 1-59
- /6/ H.-W. Streitwolf
Gruppentheorie in der Festkörperphysik
Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G., Leipzig 1967
- /6a/ S. 114-116
zit. Originalarbeit:
C.C.J. Roothaan
Rev. Mod. Phys. 23, 69-89 (1951)
- /7/ A.A. Maradudin and S.H. Vosko
Rev. Mod. Phys. 40, 1-37 (1968)
- /8/ J.L. Warren
Rev. Mod. Phys. 40, 38-76 (1968)
- /9/ Ch. M. Herzfeld and P.H. Meijer
Sol. St. Phys. Vol. 12, 1-91 (1961)
- /10/ M. Born und Th. v. Kármán
Phys. Zeitschr. 13, 297-309 (1912)
Phys. Zeitschr. 14, 15-19 (1913)
Phys. Zeitschr. 14, 65-71 (1913)

- /11/ R. Orbach
Quantum Theory of Lattice Vibration
In: B. di Bartolo (Ed.)
Optical Properties of Solids
Plenum Press, New York and London 1975
S. 177-184
- /12/ M. Haas
Phys. Rev. Lett 13, 429-431 (1964)
- /13/ L. Hedin and S. Lundquist
Sol. St. Phys 23, 2-181 (1969)
- /13a/ S. 146-151
- /13b/ S. 12-19, S. 173-175
- /14/ L. Hedin and A. Johansson
J. Phys. B2, 1336-1346 (1969)
- /15/ A. Sommerfeld und H. Bethe
Elektronentheorie der Metalle
Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1967
S. 1-36
- /16/ J.M. Ziman (Ed.)
The Physics of Metals - 1. Electrons
University Press, Cambridge 1969
- /16a/ Chapter 7
P.J. Brown and W.H. Tylor
Experimental Studies of the Structures of Metals
and Alloys
- /16b/ Chapter 8
J. Friedel
Transition Metals
siehe auch:

J. Friedel

On the Band Structure of Transition Metals

J. Phys. F3, 785-794 (1973)

/17/ A.P. Cracknell and K.C. Wong

The Fermi Surface

Clarendon Press, Oxford 1973

/18/ J. Bardeen

Phys. Rev. 50, 1098-1099 (1950)

/19/ S. Raimes

Rep. Prog. Phys. XX, 1-37 (1957)

/20/ D. Pines

Elementary Excitations in Solids

W.A. Benjamin Inc., New York 1963

/20a/ S. 121-156

/21/ P. Hohenberg and W. Kohn

Phys. Rev. 136, B864-B871 (1964)

/22/ W. Kohn and L.J. Sham

Phys. Rev. 140, A1133-A1138 (1965)

/23/ J.C. Slater

Quantum Theory of Molecules and Solids Vol. 4

Chapter 1: The Self-consistent Field for Molecules and Solids

Mc Graw-Hill Book Company, New York 1974

/24/ S. Asano and J. Yamashita

J. Phys. Soc. Jap. 30, 667-674 (1971)

- /25/ J.S. Langer and S.H. Vosko
J. Phys. Chem. Sol. 12, 196-205 (1959)
- /26/ Methods in Computational Physics
Vol. 8 - Energy Bands of Solids
Ed. by B. Alder, S. Fernbach and M. Rotenberg
- /26a/ S. 63-147
L.F. Mattheis, J.H. Wood and A.C. Switendick
- /26b/ S. 193-249
F. Herman, R.L. Kortum, Ch.D. Kuglin, J.P. van Dyke
and S. Skillmann
- /26c/ S. 251-294
B. Segall and F.S. Ham
- /27/ J.O. Dimmock
Sol. St. Phys. Vol. 26, 103-274 (1971)
- /27a/ S. 112-118
- /28a/ W. Heine
Sol. St. Phys. Vol. 24, 1-36 (1970)
- /28a1/ S. 20-26
- /28a2/ S. 6-10, S. 26-28
- /28b/ M.L. Cohen and V. Heine
Sol. St. Phys. Vol. 24, 37-248 (1970)
- /28b1/ S. 57-69

- /28c/ V. Heine and D. Weaire
Sol. St. Phys. Vol. 24, 249-463 (1970)
- /28c1/ S. 305-319
- /29/ W.A. Harrison
Pseudopotentials in the Theory of Metals
W.A. Benjamin Inc. New York, Amsterdam 1966
- /29a/ S. 11, S. 261-268
- /29b/ S. 289-294
- /30/ S.H. Vosko
Phys. Lett. 13, 97-98 (1964)
- /31/ W. Hanke and H. Bilz
Z. Naturf. 26a, 585-586 (1971)
- /32/ S.H. Vosko, R. Taylor and G.H. Keech
Can. J. Phys. 43, 1187-1247 (1965)
- /33/ S.K. Sinha
Phys. Rev. 169, 477-495 (1968)
- /34/ J.M. Ziman
Sol. St. Phys. Vol. 26, 1-101 (1971)
Chapter III
- /35/ P. Lloyd and J. Oglesby
J. Phys. F3, 1683-1687 (1973)
- /36/ A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss, and
I.P. Ipatova
Sol. St. Phys. Suppl. 3, Sec. Ed. 1971

- /37/ B.T.M. Willis and A.W. Pryor
Thermal Vibrations in Crystallography
Cambridge, University Press 1975
- /38/ S.K. Joshi and A.K. Rajagopal
Sol. St. Phys. Vol. 22, 160-312 (1968)
- /38a/ S. 176-204
- /38b/ S. 204-211
- /39/ S.K. Sinha, T.O. Brun, L.D. Muhlestein, and J. Sakurai
Phys. Rev. B1, 2430-2441 (1970)
- /40/ A.B. Bhatia
Phys. Rev. 97, 363-371 (1955)
- /41/ K. Krebs
Phys. Rev. 138, A143-A147 (1965)
- /42/ S.S. Kushwaha and J.S. Rajput
J. Phys. F1, 377-381 (1971)
- /43/ S.S. Kushwaha
Can. J. Phys. 51, 616-623 (1972)
- /44/ M.M. Shukla and H. Closs
Sol. St. Comm. 13, 803-805 (1973)
- /45/ H.P. Sinha and J.C. Upadhyaya
phys. stat. sol. (b) 68, 719-726 (1975)
- /46/ E.J. Woll and W. Kohn
Phys. Rev. 126, 1693-1697 (1962)

- /47/ E.G. Brovman, J. Kagan and A. Cholas
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. I,
S. 165-179 (in russisch)
Wien 1968
- E.G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas
Sov. Phys. Sol. St. 11, 733-740 (1969)
- /48/ B. Sharan and R.P. Bajpai
J. Phys. Soc. Jap. 29, 46-49 (1970)
- /49/ R.P. Bajpai
Physica 62, 574-586 (1972)
- /50/ S.S. Kushwaha
J. Phys. F4, 663-670 (1974)
- /51/ J.C. Upadhyaya and M.P. Verma
J. Phys. F3, 1672-1677 (1973)
- /52/ H.P. Sinha and J.C. Upadhyaya
Phys. Lett. 50A, 37-38 (1974)
- /53/ R.M. Pick, M.H. Cohen, and R.M. Martin
Phys. Rev. B1, 910-920 (1970)
- /54/ W. Hanke and H. Bilz
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser., S. 3-28
Vienna 1972
- /55/ W.F. King
Phys. Lett 27A, 386-387 (1968)
- /56/ A.J. Pindor and R. Pynn
J. Phys. C2, 1037-1050 (1969)

- /57/ J.A. Reissland and O. Ese
J. Phys. F5, 110-120 (1975)
- /58/ R.W. Shaw
J. Phys. C2, 2335-2349 (1969)
- /59a/ C.H. Woo, S. Wang, and M. Matsuura
J. Phys. F5, 1836-1848 (1975)
- /59b/ M. Matsuura, C.H. Woo, and S. Wang
J. Phys. F5, 1849-1859 (1975)
- /60/ L.E. Ballentine
Phys. Rev. 158, 670-671 (1967)
- /61/ E.G. Brovman and Yu. M. Kagan
Sov. Phys. Usp. 17, 125-152 (1974)
- /62a/ E.G. Brovman and Yu. Kagan
Sov. Phys. JETP 30, 721-727 (1970)
- /62b/ E.G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas
Sov. Phys. JETP 30, 883-888 (1970)
- /62c/ E.G. Brovman, Yu. Kagan, and A. Kholas
Sov. Phys. JETP 34, 394-402 (1972)
- /63a/ M. Appapilai and A.R. Williams
J. Phys. F3, 759-771 (1973)
- /63b/ A.R. Williams and M. Appapilai
J. Phys. F3, 772-780 (1973)
- /64/ J. Hafner and H. Nowotny
phys. stat. sol. (b) 51, 107-114 (1972)
- /65a/ K.S. Singwi, M.P. Tosi, R.H. Land, and A. Sjölander
Phys. Rev. 176, 589-599 (1968)

- /65b/ K.S. Singwi, A. Sjölander, M.P. Tosi, and R.H. Land
Phys. Rev. B1, 1044-1053 (1970)
- /66/ S. Prakash and S.K. Joshi
Phys. Rev. 185, 913-923 (1969)
- /67/ D.L. Price, K.S. Singwi, and M.P. Tosi
Phys. Rev. B2, 2983-2999 (1970)
- /68/ N.W. Ashcroft
J. Phys. C1, 232-243 (1968)
- /69/ R.W. Shaw
J. Phys. C3, 1140-1158 (1970)
- /70/ W.-M. Shyu, J.H. Wehling, M.R. Cordes, and G.D. Gaspari
Phys. Rev. B4, 1802-1815 (1971)
- /71/ L.J. Sham
Phys. Rev. B7, 4357-4363 (1973)
- /72/ F. Brosens
phys. stat. sol. (b) 68, 645-649 (1975)
- /73a/ F. Toigo and T.O. Woodruff
Phys. Rev. B2, 3958-3966 (1970)
- /73b/ F. Toigo and T.O. Woodruff
Phys. Rev. B4, 371-375 (1971)
- /73c/ F. Toigo and T.O. Woodruff
Phys. Rev. B4, 4312-4315 (1971)
- /73d/ D.J.W. Geldart, T.G. Richard, and M. Rasolt
Phys. Rev. B5, 2740-2743 (1972)

- /74/ R.W. Shaw
Phys. Rev. 174, 769-781 (1968)
- /75/ O.Ese and J.A. Reissland
J. Phys. F3, 2066-2074 (1973)
- /76/ E. Borchì and S. De Gennaro
Phys. Lett. 30A, 64-65 (1969)
- /77/ J. Hafner
J. Phys. F5, L150-L154 (1975)
- /78/ P.H. Cutler, R. Day, and W.F. King
J. Phys. F5, 1801-1816 (1975)
- /79/ W.F. King and P.H. Cutler
Phys. Rev. B8, 1303-1307 (1973)
- /80/ W.F. King and P.H. Cutler
Phys. Rev. B2, 1733-1742 (1970)
- /81/ W.F. King and P.H. Cutler
Phys. Rev. B3, 2485-2496 (1971)
- /82/ R.W. Shaw and R. Pynn
J. Phys. C2, 2071-2088 (1969)
- /83/ E.R. Floyd and L. Kleinmann
Phys. Rev. B2, 3947-3952 (1970)
- /84a/ D. Weaire
Proc. Phys. Soc. 92, 956-961 (1967)
- /84b/ D. Weaire
J. Phys. C1, 210-221 (1968)

- /85/ W.F. King and P.H. Cutler
J. Phys. F5, L187-L193 (1975)
- /86a/ C.M. Bertoni, O. Bisi , and F. Nizzoli
Phys. Lett. 47A, 466-468 (1974)
- /86b/ C.M. Bertoni, V. Bortolani, C. Calandra, and
F. Nizzoli
J. Phys. F4, 19-38 (1974)
- /86c/ C.M. Bertoni, O. Bisi, C. Calandra, and F. Nizzoli
J. Phys. F5, 419-434 (1975)
- /87/ H. Eschrig and H. Wonn
phys. stat. sol. 40, 163-169 (1970)
- /88/ G. Leibfried and F. Ludwig
Sol. St. Phys. Vol. 12, 275-444 (1961)
- /89/ R.A. Cowley
Adv. Phys. 12, 421-480 (1963)

siehe auch
R.A. Cowley
Rep. Progr. Phys. XXXI, 123-166 (1968)
- /90/ W. Ludwig
Recent Developments in Lattice Theory
Springer Tracts Mod. Phys. Vol. 43 (1967)
- /91/ A.A. Maradudin, P.A. Flinn, and R.A. Coldwell-Horsfall
Ann. Phys. (USA) 15, 337-359 (1961)
- /92/ G. Dolling and R.A. Cowley
Proc. Phys. Soc. 88, 463-494 (1966)
- /93/ J.N. Plendl
phys. stat. sol. (b) 57, 187-191 (1973)

- /94/ A. A. Maradudin
phys. stat. sol. 2, 1493-1507 (1962)
- /95/ A.A. Maradudin and A.E. Fein
Phys. Rev. 128, 2589-2608 (1962)
- /96/ R.A. Cowley
J. Phys. (Paris) 26, 659-667 (1965)
- /97a/ E.R. Cowley and R.A. Cowley
Proc. Roy. Soc. A287, 259-280 (1965)
- /97b/ E.R. Cowley and R.A. Cowley
Proc. Roy. Soc. A292, 209-223 (1966)
- /98/ B.N. Brockhouse and B.A. Dasannacharya
Sol. St. Comm. 1, 205-209 (1963)
- /99/ W.J. Borer, S.S. Mitra, and K.V. Namjoshi
Sol. St. Comm. 9, 1377-1381 (1971)
- /100/ T.R. Hart, R.L. Aggarwal, and B. Lax
Phys. Rev. B1, 638-642 (1970)
- /101/ R.K. Ray, R.L. Aggarwal, and B. Lax
Temperature Dependence of Raman Scattering in Germanium
in: M. Balkanski (Ed.)
Light Scattering in Solids
Flammarion, Paris 1971
S. 288-290
- /102/ P.G. Klemens
Phys. Rev. 148, 845-848 (1966)
- /103/ K. Park
Phys. Lett. 25A, 490-491 (1967)

- /104/ S. Safran and B. Lax
J. Phys. Chem. Sol. 36, 753-757 (1975)
- /105/ C. Postmus, J.R. Ferraro, and S.S. Mitra
Phys. Rev. 174, 983-987 (1968)
- /106a/ R. Srinivasan and R. Ramji Rao
J. Phys. Chem. Sol. 32, 1769-1788 (1971)
- /106b/ R. Srinivasan and R. Ramji Rao
J. Phys. Chem. Sol. 33, 491-499 (1972)
- /107a/ D.C. Wallace
Phys. Rev. 176, 832-837 (1968)
- /107b/ D.C. Wallace
Phys. Rev. 178, 900-901 (1969)
- /107c/ D.C. Wallace
Phys. Rev. B1, 3963-3966 (1970)
- /108/ C.M. Bertoni, V. Bortolani, and G. Giunchi
J. Phys. F2, 833-841 (1972)
- /109/ B. Prasad and R.S. Srivastava
Phil. Mag. 28, 203-213 (1973)
- /110/ J.R. Maurya and R.S. Srivastava
Nuovo Cim. 28B, 395-406 (1975)

- /111/ T.H.K. Barron and R.W. Munn
Phil. Mag. 15, 85-103 (1967)
- /112/ T.H.K. Barron
J. Appl. Phys. 41, 5044-5050 (1970)
- /113/ J. Kalus
Ann. Phys. (Paris) 7, 247-254 (1972)
- /114/ R. Scherm
Ann. Phys. (Paris) 7, 349-370 (1972)
- /115/ B.N. Brockhouse, L.N. Becka, K.R. Rao, and
A.D.B. Woods
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. II.
S. 23-35, Vienna 1963
- /116/ N.J. Chesser and J.D. Axe
Phys. Rev. B9, 4060-4067 (1974)
- /117/ R. Colella and B.W. Batterman
Phys. Rev. B1, 3913-3921 (1970)
- /118/ G. Toussaint and G. Champier
phys. stat. sol. (b) 54, 165-172 (1972)
- /119a/ R. Loudon
Proc. Roy Soc. A275, 218-232 (1963)
- /119b/ R. Loudon
Adv. Phys. 13, 423-482 (1964)
- /120/ D.L. Mills, A.A. Maradudin, and E. Burstein
Ann. Phys. (USA) 56, 504-555 (1970)

- /121/ L.R. Swanson and A.A. Maradudin
Phys. Rev. B2, 3891-3894 (1970)
- /122/ K.-E. Larsson, S. Holmryd, and U. Dahlborg
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser., S. 587-598
Vienna 1961
- /123/ R. Stedman and G. Nilsson
Phys. Rev. 145, 492-500 (1965)
- /124/ G. Gilat and R.M. Nicklow
Phys. Rev. 143, 487-494 (1966)
- /125/ R. Sandström and T. Högberg
J. Phys. Chem. Sol. 31, 1595-1611 (1970)
- /126/ T.R. Kochler, N.S. Gillis, and D.C. Wallace
Phys. Rev. B1, 4521-4528 (1970)
- /127/ B.N. Brockhouse, T. Arase, G. Cagliotti, M. Sakamoto,
R.N. Sinclair, and A.D.B. Woods
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser., S. 531-548
Vienna 1961
- /128/ R. Stedman, L. Almquist, G. Nilsson, and G. Raunio
Phys. Rev. 162, 545-548 (1967)
- /129/ Yu. N. Mikhailov, V.I. Bobrovskii, B.N. Goshchitskii,
A.V. Mirmel'shtein, and Yu. S. Ponosov
Sov. Phys. JETP Lett., 22, 18-19 (1975)
- /130/ A.A. Chernyshov, P.P. Parshin, A.Yu. Rumyantsev,
I.P. Sadikov, and M.N. Severov
Sov. Phys. JETP 41, 169-172 (1975)

- /131/ W.J.L. Buyers and R.A. Cowley
Phys. Rev. 180, 755-766 (1969)
- /132/ M.S. Duesberg, R. Taylor, and H.R. Glyde
Phys. Rev. B8, 1372-1378 (1973)
- /133/ R.M. Nicklow, G. Gilat, H.G. Smith,
L.J. Raubenheimer, and M.K. Wilkinson
Phys. Rev. 164, 922-928 (1967)
- /134/ H.R. Glyde and R. Taylor
Phys. Rev. B5, 1206-1213 (1972)
- /135/ B.M. Powell, A.D.B. Woods, and P. Martel
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser., S. 43-52
Vienna 1972
- /136/ G. Shirane, J.D. Axe, and S.M. Shapiro
Sol. St. Comm. 13, 1893-1895 (1973)
- /137/ G.A. De Witt and B.N. Brockhouse
J. Appl. Phys. 39, 451-452 (1968)
- /138/ A.P. Miller and B.N. Brockhouse
Phys. Rev. Lett. 20, 798-801 (1968)
- /139/ G. Cagliotti, G. Rizzi, and G. Cubiotti
Sol. St. Comm. 8, 367-371 (1970)
- /140/ W.B. Grant, H. Schulz, S. Hüfner, and J. Pelzl
phys. stat. sol. (b), 60, 331-340 (1973)
- /141/ R.J. Elliot and H. Stern
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser., S. 61-74
Vienna 1961

- /142/ G. Björkman, B.I. Lundquist, and A. Sjölander
Phys. Rev. 159, 551-553 (1967)
- /143/ W. Hanke and H. Bross
Phys. kond. Mat. 13, 203-216 (1971)
- /144/ M. Jain and S.C. Jain
Phys. Rev. B7, 4338-4349 (1973)
- /145a/ D.W. Feldman, J.H. Parker, and M. Ashkin
Phys. Rev. Lett. 21, 607-608 (1968)
- /145b/ J.H. Parker, D.W. Feldman, and M. Ashkin
Raman Scattering by Optical Modes of Metals
in: G.B. Wright (Ed.)
Light Scattering Spectra of Solids
Springer Verlag, New York 1969
S. 389-397
- /146/ L.M. Fraas and S.P.S. Porto
Sol. St. Comm. 8, 803-805 (1970)
- /147/ W.B. Pearson
Handbook of Lattice Spacings and Structures
of Metals and Alloys
Pergamon Press LTD, Oxford 1964
- /148/ K. Lonsdale (Gen. Ed.)
International Tables for X-Ray Crystallography
The Kynoch Press, Birmingham (GB) 1952
- /148a/ Vol. I, S. 47-50, S. 304-305
- /148b/ Vol. III, S. 42

- /149/ Ph. B. Allen and M.L. Cohen
Phys. Rev. Lett. 29, 1593-1596 (1972)
- /150/ Landolt-Börnstein
Zahlenwerte und Funktionen
6. Aufl., II. Band, 1. Teil
Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1971
- /151/ A.P. Roy, B.A. Dasannacharya, C.L. Thaper, and
P.K. Iyengar
Phys. Rev. Lett. 30, 906-909 (1973)
- /152/ R. Pynn and G.L. Squires
Proc. Roy. Soc. A326, 347-360 (1972)
- /153/ E.C. Snow and J.T. Waber
Phys. Rev. 157, 570-578 (1967)
- /154/ A.D. McLachlan, J.G. Jenkin, J. Liesegang, and
R.C.G. Leckey
J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 3, 207-216 (1974)
- /155/ L. Ley, S.P. Kowalczyk, F.R. McFeely, R.A. Pollak,
and D.A. Shirley
Phys. Rev. B8, 2392-2402 (1973)
- /156/ R.W. Stark and L.M. Falicov
Phys. Rev. Lett. 19, 795-798 (1967)
- /157/ Ph. B. Allen, M.L. Cohen, L.M. Falicov, and
R.V. Kasovski
Phys. Rev. Lett. 21, 1794-1796 (1968)
- /158/ M.J. Lea, J.D. Llewellyn, D.R. Peck, and E.R. Dobbs
Proc. Roy. Soc. A334, 357-377 (1973)

- /159/ R.E. Joynson
Phys. Rev. 94, 851-855 (1954)
- /160/ E. Maliszewski, J. Sosnowski, K. Blinowski,
J. Kozubowski, J. Padlo, and D. Śledziewska
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. II, S. 87-98
Vienna 1963
- /161/ G. Borgonovi, G. Cagliotti, and J.J. Antal
Phys. Rev. 132, 683-688 (1963)
- /162/ P.K. Iyengar, G. Venkataraman, Y.H. Gameel, and
K.R. Rao
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. I, S. 153-179
Vienna 1965
- /163/ D.L. McDonald, M.M. Elcombe, and A.W. Pryor
J. Phys. C2, 1857-1866 (1969)
- /164/ A.J. Millington and G.L. Squires
J. Phys. C2, 2366-2368 (1969)
- /165/ L. Almquist and R. Stedman
J. Phys. F1, 785-790 (1971)
- /166/ P.K. Iyengar, G. Venkataraman, Y.H. Gameel, and
K.R. Rao
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. I, S. 195-202
Vienna 1968
- /167/ G. Cagliotti, G. Rizzi, and G. Cubiotti
Inelast. Scatt. Neutr., IAEA Proc. Ser. Vol. I, S. 373-378
Vienna 1968

- /168/ R.E. De Wames, T. Wolfram, and G.W. Lehman
Phys. Rev. 138, A717-A728 (1965)
- /169/ G. Gilat, G. Rizzi, and G. Cubiotti
Phys. Rev. 185, 971-983 (1969)
- /170/ S. Prakash and S.K. Joshi
Phys. Rev. B1, 1468-1478 (1970)
- /171/ R.P. Bajpai
J. Phys. F3, 709-720 (1973)
- /172/ J. Panitz, P.H. Cutler, and W.F. King
J. Phys. F4, L106-L110 (1974)
- /173/ MIT-Wavelength Tables
John Wiley & Sons, Inc.
New York 1964
- /174/ Table of Wavenumbers
NBS-Monograph 3, Vol. I
Washington 1960
- /175/ U. Wenning
Raman-Streuung an Phononen in Wismut
Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, Fachbereich
Physik, Berlin 1976
- /176/ R.J. Corruccini and J.J. Gniewek
Thermal Exp. Techn. Sol. at Low Temp.
NBS Monograph 29
Washington 1961
- /177/ R.W. Mayerhoff and J.F. Smith
J. Appl. Phys. 33, 219-224 (1962)

- /178/ E.A. Owen and E.L. Yates
Phil. Mag. 17, 113-131 (1933)
- /179/ B.G. Childs
Rev. Mod. Phys. 25, 665-670 (1953)
zitiert in Landolt-Börnstein /150/, S. 433
unter Literatur C19.
Die C19 zugeschriebenen Daten sind bei
CHILDS /179/ nicht zu finden.
- /180/ Unbekannter Autor
zitiert in Landolt-Börnstein /150/, S. 433
unter Literatur O22.
Die O22 zugeschriebenen Daten sind dort nicht
zu finden, die Quelle O22 ist mit Sicherheit
falsch.
- /181/ R.D. McCammon and G.K. White
Phil. Mag. 11, 1125-1134 (1965)
- /182/ D.A. Channing and S. Weintraub
Can. J. Phys. 43, 1328-1333 (1965)
- /183/ W.J. Brya
Sol. St. Comm. 9, 2271-2275 (1971)
- /184/ D.J. Evans and S. Ushioda
Sol. St. Comm. 11, 1043-1047 (1972)
- /185/ D.J. Evans and S. Ushioda
Phys. Rev. B9, 1638-1645 (1974)
- /186/ V.I. Emel'janov and Yu. L. Klimontovich
Phys. Lett. 42A, 303-304 (1972)
- /187/ V.I. Emel'yanov
Sov. Phys. Sol. St. 15, 50-54 (1973)

- /188/ V.I. Emel'yanov
Sov. Phys. Sol. St. 15, 1666-1667 (1973)
- /189/ C.M. Bertoni, V. Bortolani, C. Calendra, and
F. Nizzoli
Phys. Rev. Lett. 31, 1466-1469 (1973)
- /190/ N.R. Werthamer
Phys. Rev. B1, 572-581 (1970)
- /191a/ D.J.W. Geldart and R. Taylor
Can. J. Phys. 48, 155-165 (1970)
- /191b/ D.J.W. Geldart and R. Taylor
Can. J. Phys. 48, 166-181 (1970)
- /192/ D.J.W. Geldart and R. Taylor
Sol. St. Comm. 9, 7-11 (1971)
- /193/ E. Kamke
Differentialgleichungen
Lösungsmethoden und Lösungen, Bd. I.
Akad. Verlagsges. Geest & Portig K.-G.
Leipzig 1961
- /194/ J.L. Slater
Confluent Hypergeometric Functions
University Press, Cambridge 1960
- /195/ A. Münster
Statistische Thermodynamik
Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1956
S. 475-478, S. 646-651
- /196/ Heinrich Heine
Sämtliche Werke/Dritter Band
Im Insel-Verlag/Leipzig 1913
S. 225

13. Zusammenstellung der wichtigsten Formel-Zeichen

$\vec{e}(\vec{q}, j)$	- Polarisationsvektor der Gitterschwingung $(\vec{q}, j)$
$\vec{e}_\mu(\vec{q}, j)$	- Komponente von $\vec{e}(\vec{q}, j)$ zum Gitterplatz
$\vec{q}, \vec{G}$	- Vektoren des reziproken Gitters
j	- Index zur Bezeichnung der $E_j(\vec{k})$ -Flächen der Elektronen $\omega_j(\vec{k})$ -Dispersionsflächen der Gitterschwingungen
$\vec{k}, \vec{q}, \vec{Q}$	- Vektoren der 1. Brillouin-Zone
k_B	- Boltzmann-Konstante
$\vec{k}_F$	- Fermi-Wellenzahlvektor
M_B	- Zahl der besetzten Gitterplätze in einer Bravais-Einheitszelle
M_μ	- Masse des Gitterions auf dem Gitterplatz μ
N	- Zahl der Bravais-Einheitszellen der Probe
$\bar{n}(\vec{q}, j)$	- thermisches Mittel der Phononen-Besetzungszahl der Schwingung $(\vec{q}, j)$
P_X	- Gesamtheit der Impulskoordinaten der Gitterionen
$\vec{r}$	- Ortsvektor eines Elektrons
$\vec{R}_{\lambda\mu}$	- Ortsvektor des Gitterions in der Bravais-Zelle λ auf dem Gitterplatz μ
$\vec{R}_{\lambda\mu}^0$	- Ruhelage dieses Gitterions
U_{EFF}	- effektive bzw. totale potentielle Energie der
$= U_{TOT}^{ION}$	Gitterionen

U_{DIR}	- Potentielle Energie der direkten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen
U_{IND}	- Potential der indirekten Wechselwirkung zwischen den Gitterionen
V_H	- Hartreesches Coulomb-Potential der Leitungselektronen
V_{E+C}	- Potential der Austausch- (E) und Korrelationswechselwirkung (C) zwischen den Leitungselektronen
W_{KR}^{EL}	- nacktes Kristallpotential der Leitungselektronen (3.3 (7))
W_{TOT}	- totales bzw. abgeschirmtes Potential der Leitungselektronen (3.3. (28b))
W_{PS}	- nacktes Pseudopotential der Leitungselektronen
$\tilde{W}_{PS}$	- abgeschirmtes Pseudopotential der Leitungselektronen
$W_{PS}^{(L)}, \tilde{W}_{PS}^{(L)}$	- lokale Näherungen von W_{PS} , $\tilde{W}_{PS}$
ψ, ω	- bezeichnen die Potentiale bzgl. eines Elektrons
x	- Gesamtheit der Koordinaten der Leitungselektronen
X	- Gesamtheit der Koordinaten der Gitterionen
Z_μ	- Kernladung des Gitterions auf dem Gitterplatz μ
Z_μ^0	- Valenzladung des Gitterions auf dem Gitterplatz μ
α	- Index zur Bezeichnung der Koordinaten x, y, z
β	- Volumen-Ausdehnungskoeffizient
$\gamma(\vec{q}, j)$	- Grüneisen-Konstante der Gitterschwingung $(\vec{q}, j)$

$\tilde{\epsilon}(\vec{q})$	- statische Elektronen-dielektrische Funktion
λ	- Index zur Bezeichnung der Bravais-Zellen
μ	- Index zur Bezeichnung der besetzten Gitterplätze innerhalb einer Bravais-Zelle
ρ^{HF}	- Hartree-Fock-Dichte der Core-Elektronen
ρ	- Dichte der Leitungselektronen
$\tilde{\varphi}(x, X)$	- Wellenfunktion des Systems der Leitungselektronen bei der Gitterkonfiguration X
$\varphi(\vec{r}, X)$	- Wellenfunktion eines Leitungselektrons bei der Gitterkonfiguration X

Einige Zeichen dieser Liste werden in bestimmten Formeln in einer anderen Bedeutung benutzt, die entweder aus dem Inhalt klar hervorgeht oder an diesen Stellen explizit angegeben wird.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Ich danke der Stiftung Volkswagenwerk, welche die apparative Grundausstattung des Raman-Labors bereitstellte, und ich danke Herrn Prof. S.Hüfner und Herrn Prof. J.Pelzl für ihren Einsatz zugunsten der weiteren, sehr guten Ausstattung des Labors, ohne die das Experiment für diese Dissertation nicht hätte durchgeführt werden können.

Herrn Prof. S.Hüfner und Herrn Prof. J.Pelzl danke ich für ihr ständiges Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. S.Hüfner auch für die unmittelbare Betreuung der Arbeit. Ich danke Herrn Dr. W.L. Grant für seine Arbeit im Raman-Labor während seines Aufenthalts an der Freien Universität Berlin 1970-1973, der mich sehr gefördert hat.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich allen ehemaligen und gegenwärtigen Mitgliedern der Optikgruppe, den Herren Dr. R.Courths, Dr. Chr. v.Grundherr, Dr. R.Furrer, Dipl.Phys. P.Abt, R.Baumert, Dipl.Phys. J.Brinkmann, Dipl.Phys. R.Bucklisch, Dipl.Phys. R.Germer, Dipl.Phys. J. Höhne, Dipl.Phys. F.Seiff, Dipl.Phys. D.Ullrich, H.Petsch, P.Steidl und U.Wenning.

Herrn Dipl.Phys. W. Schirmacher danke ich für die intensiven Diskussionen zu speziellen Problemen der Theorie der Pseudopotential. Herrn U.Wenning danke ich für die sorgfältige Analyse der Monochromator-Responsefunktion und für die sehr effektiven Computer-Programme zur graphischen Auswertung der Daten.

Ich danke Frau A.Faltenbacher für die sorgfältige Schreibmaschinen-Niederschrift meines handgeschriebenen Manuskriptes, Frau G.Sedatis für die Anfertigung der Zeichnungen und Herrn S.Lemma für die Photoarbeiten.

Ich danke Herrn Prof. Dr. S.Hüfner und Herrn Prof. D.Quitmann für die Übernahme der Gutachten.

Lebenslauf

Name: Eberhard Hubertus Schulz

Geburtstag, -ort: 3. September 1941 in Forst (Lausitz)

Sept. 1948-Juni 1956: Besuch der achtklassigen Grundschule
in Forst

Sept. 1956-Juni 1960: Besuch der vierklassigen Erweiterten
Polytechnischen Oberschule in Forst

Juni 1960: Reifeprüfung; Note "sehr gut"

Sept. 1960: Übersiedlung aus der DDR nach Berlin (West)

Okt. 1960-Juni 1961: Besuch des Falk-Gymnasiums in Berlin-
Tiergarten zur Anerkennung meines Reife-
zeugnisses

Nov. 1961: Immatrikulation an der Freien Universität
Berlin im Hauptfach Physik

Nov. 1964: Diplom-Vorprüfung in Physik; Note "sehr gut"

März 1967: Beginn der Diplomarbeit

Juli 1970: Diplom-Hauptprüfung; Note "Mit Auszeichnung"
Beginn der Beschäftigung im Fachbereich
Physik der Freien Universität Berlin

April 1973: Beginn der experimentellen Arbeit für die
vorliegende Dissertation

